

NEWTON BERGAMASCHI LUCCHIARI JÚNIOR

**INVESTIGAÇÃO ELETROQUÍMICA DA SUPERFÍCIE DE
TITÂNIO TRATADA POR OXIDAÇÃO TÉRMICA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Odontologia, da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Odontologia – Área de concentração em Implantodontia.

Orientador: Dr. José Nazareno Gil

**FLORIANÓPOLIS/SC
2014**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da
UFSC.

Lucchiari Júnior, Newton Bergamaschi.

Investigação eletroquímica da superfície de titânio tratada por oxidação
térmica / Newton Bergamaschi Lucchiari Júnior ; orientador, José Nazareno
Gil - Florianópolis, SC, 2014.

101 p. ; 21cm

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências da Saúde.
Programa de Pós-Graduação em Odontologia.

1. Capítulo I – 1.1 Introdução. 2. Capítulo II – Artigo – 2.1 Artigo para
publicação em Português – Investigação eletroquímica da superfície
de titânio tratada por oxidação térmica. 2.2 Artigo para publicação
em Inglês – Eletrochemical investigation of thermally oxidizes
titanium surface . I Gil, José Nazareno. II. Lucchiari Júnior, Newton
Bergamaschi.

Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Odontologia. III. Doutorado.

NEWTON BERGAMASCHI LUCCHIARI JÚNIOR

**INVESTIGAÇÃO ELETROQUÍMICA DA SUPERFÍCIE DE
TITÂNIO TRATADA POR OXIDAÇÃO TÉRMICA**

Esta Tese foi julgada para a obtenção do título de “Doutor em Odontologia”, área de concentração em Implantodontia e aprovada em sua forma final pelo programa de Pós-Graduação em Odontologia.

Florianópolis, 17 de junho de 2014

Prof.ª. Dra Izabel Cristina Santos Almeida
Coordenadora do Curso de Pós-Graduação em Odontologia
Universidade Federal de Santa Catarina

Banca Examinadora

Prof. Dr. José Nazareno Gil
- Orientador -
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Ricardo de Souza Magini
- Membro -
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Lauro Henrique Souza Lins
- Membro –
Universidade do Planalto Catarinense

Prof. Dr. Charles Marin
- Membro –
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Cortino Sukotjo
- Membro –
University of Illinois at Chicago
(Participou por vídeo conferência)

À DEUS,

A memória de meu pai, Newton Bergamaschi
Lucchiari que sempre foi meu exemplo de
dedicação, determinação, esforço, dignidade,
honestidade e me inspirou para conseguir
atingir esta conquista.

Aos meus pais José Vandir Regianini Filho e
Lucília Lopes Rodrigues, que não mediram
esforços para me darem uma boa educação,
caráter, respeito e muito apoio nas minhas
decisões.

À Juliana Montemezzo Lucchiari,
Minha esposa e companheira de todos os
momentos.

As minhas irmãs,
Mariana e Fernanda pelo carinho e amor que
compartilhamos desde sempre.

AGRADECIMENTOS

Ao orientador, Professor Dr. José Nazareno Gil, meu agradecimento especial por ter aceitado ser meu orientador, dando-me oportunidade de realizar este trabalho.

Ao professor Dr. Cortino Sukotjo da Universidade de Illinois em Chicago, por ter me recebido em sua universidade e ter aceitado o desafio em de me orientar nesta pesquisa.

Ao professor Dr. Mathew Thoppil Mathew da Universidade Rush (Chicago), meu agradecimento especial por ter me orientado no estudo sobre corrosão, pelos seus ensinamentos e toda a sua dedicação na elaboração, execução e análise neste trabalho. Agradeço também pela análise das imagens em microscópio eletrônico de varredura.

À equipe de professores da Universidade de Illinois em Chicago, Dr Christos Takoudis, Tolou Shokuhfar e Judy Yuan, pela colaboração e participação no tempo em que estive em Chicago.

Aos colegas e amigos que conheci em Chicago, em especial à Dmitry que sempre esteve ao meu lado me ajudando e me ensinando como realizar os experimentos e suas análises, ao Arman que foi o responsável pela oxidação térmica das minhas amostras e ao colega e amigo Graham Meng e sua namorada Melissa que me acolheram em sua casa tão calorosamente. Meu muito abrigado a vocês!

Aos meus familiares que desde os primeiros anos de minha existência sempre estiveram ao meu lado e me deram muito carinho, incentivo e credibilidade para continuar a buscar o meu aprimoramento pessoal e profissional.

À todos os professores que passaram por minha vida e fazem parte do meu amadurecimento intelectual, profissional e pessoal.

Aos colegas do programa de mestrado e doutorado Pâmela, Ernesto, João e Armando pelos anos juntos e aos outros colegas que fizeram parte desta jornada.

Aos meus amigos pessoais que também contribuíram nestes anos de dedicação.

À DEUS mais uma vez, muito obrigado por eu ter vivenciado tudo isso e ter conhecido pessoas incríveis que me ensinaram muito na vida em todos os aspectos.

LUCCHIARI JÚNIOR, Newton Bergamaschi. **Investigação eletroquímica da superfície de titânio tratada por oxidação térmica.** 2014. 101p. Tese (Doutorado em Odontologia) – Programa de Pós-Graduação em Odontologia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

RESUMO

O processo de oxidação térmica melhora as características na superfície das ligas de titânio pelo aumento da camada de TiO_2 . Nesta pesquisa, foi avaliado o comportamento da liga Ti-6Al-4V termo oxidada em diferentes temperaturas e duração de tratamento na saliva artificial em diferentes pH. Para compreender as alterações no processo de corrosão, o teste de espectroscopia de impedância eletroquímica fornece a caracterização que ocorre sobre a superfície metálica. Foram utilizadas 60 amostras de discos de liga de Ti-6Al-4V, divididas em 20 grupos ($n=3$), comparando a relação da saliva artificial com alteração de pH (3 e 6.5), temperatura (200°C, 400°C e 700°C) e duração de tratamento (1, 3 e 6 horas) em relação ao grupo controle Ti-6Al-4V, que não recebeu tratamento de superfície. Para análise eletroquímica das amostras, foi utilizado teste com OCP, EIS e polarização potenciodinâmica. Os resultados foram avaliados por análise de variância e teste de Bonferroni ($p<0,05$). As superfícies foram examinadas por microscópio interferometria de luz branca, SEM e FTIR. Na potenciodinâmica, as amostras tratadas por oxidação térmica apresentaram melhoras na resistência à corrosão em relação ao grupo controle. Na comparação entre os grupos testes, os tratamentos a 200°C e 400°C apresentaram os melhores resultados. A duração do tempo de tratamento não foi um fator determinante para melhorar a resistência à corrosão, as amostras mostraram-se menos resistentes à corrosão em pH ácido.

Palavras chave: Corrosão, impedância, eletroquímica, titânio.

LUCCHIARI JÚNIOR, Newton Bergamaschi. Electrochemical investigation of the treated titanium surface by thermal oxidation. 2014 101p. Thesis (Doctor of Dentistry) - Graduate Program in Dentistry, Federal University of Santa Catarina, Florianópolis

ABSTRACT

The thermal oxidation process improves the surface characteristics of titanium alloys by increasing the TiO₂ layer. In this study, we evaluated the behavior of Ti-6Al-4V term oxidized at different temperature and duration of treatment in artificial saliva at different pHs. To understand the changes in the corrosion process of the electrochemical impedance spectroscopy test provides a characterization that happens on the metal surface. It was used 60 samples of Ti-6Al-4V alloy discs divided into 20 groups (n = 3) to analyze the effect of pH (3 and 6.5) in artificial saliva, temperature (200°C, 400°C and 700°C), and duration of treatment (1, 3 and 6 hours) compared to the control group Ti-6Al-4V which received no surface treatment. Electrochemical tests, such OCP, EIS and potentiodynamic were used in a controlled environment to compare the surface reaction. The results were evaluated by analysis of variance and Bonferroni test (p <0.05). The surfaces were examined by white light interferometry microscopy, scanning electron microscopy (SEM) and FTIR. Samples treated by thermal oxidation showed improvement in corrosion resistance compare to the control group in potentiodynamic test. The test groups showed better results at treatments of 200°C and 400°C compared at the control group. The duration of treatment was not a determining factor for improved corrosion resistance and the samples were less resistant to corrosion in acidic pH.

Key words: Corrosion, Impedance, electrochemistry, titanium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Curva de potenciodinâmica cíclica.....	31
Figura 2: Evolução da tendência de corrosão para E_{corr} no pH 6,5.....	33
Figura 3: Evolução da tendência de corrosão para E_{corr} no pH 3,0.....	33
Figura 4a: Evolução da corrente de corrosão para I_{corr} no pH 6,5.....	34
Figura 4b: Evolução da corrente de corrosão para I_{corr} no pH 3,0.....	34
Figura 5a: Densidade da corrente passiva (I_{pass}) pH 6,5.....	35
Figura 5b: Densidade da corrente passiva (I_{pass}) pH 3,0.....	35
Figura 6: Curva de Nyquist para superfície tratada e não tratada em diferentes pHs na saliva artificial.....	37
Figura 7: Diagrama de Bohe para superfície tratada e não tratada em diferentes pHs na saliva artificial.....	38
Figura 8: Circuito simples de Randles.....	38
Figura 9: Circuito complexo de Randles.....	39
Figura 10: Resistor (a) e capacitor (b) para análise do circuito da camada do óxido de titânio. *indica o melhor resultado entre os grupos.....	40
Figura 11: Resistor (a) e capacitor (b) para análise do circuito da camada do filme formado sobre o óxido de titânio. *indica o melhor resultado entre os grupos.....	41
Figura 12a: Imagens obtidas por microscópio de interferometria de luz branca em pH 6,5.....	42
Figura 12b: Imagens obtidas por microscópio de interferometria de luz branca em pH 3,0.....	43
Figura 13a: Valores de RMS e R_a para rugosidade das amostras em pH 6,5.....	43
Figura 13b: Valores de RMS e R_a para rugosidade das amostras em pH 3,0.....	44
Figura 14a: Imagens de SEM pH 6.5.....	44
Figura 14b: Imagens de SEM pH 3.0.....	45
Figura 15. Análise por FTIR.....	46
Figure 1: Cyclic polarization curves.....	57
Figure 2: Corrosion tendency – E_{corr} at pH 6.5.....	59
Figure 3. Corrosion tendency – E_{corr} at pH 3.0.....	59
Figure 4a: Corrosion current density (I_{corr}) at pH 6.5.....	60
Figure 4b: Corrosion current density (I_{corr}) at pH 3.0.....	60
Figure 5a: Passivation current density (I_{pass}) at pH 6.5.....	61
Figure 5b: Passivation current density (I_{pass}) at pH 3.0.....	61
Figure 6: Nyquist from EIS recorded for Ti-6Al-4V alloy treated and untreated in artificial saliva with different pH.....	62

Figure 7: Bode plots from EIS recorded for Ti-6Al-4V alloy treated and untreated in artificial saliva with different pH.....	63
Figure 8: Simple Randle's circuit.....	64
Figure 9: Complex Randle's circuit	64
Figure 10. Polarization Resistance (a) and Capacitance (b) for native oxide layer. * Best results	66
Figure 11: Polarization Resistance (a) and Capacitance (b)for oxide film. * Best results.....	66
Figure 12a: Images of WLS for samples at pH 6.5.	68
Figure 12b: Images of WLS for samples at pH 3.0.....	68
Figure 13a. Surface roughness (RMS and Ra) (in nm) as a function of corrosion process in articial saliva at pH 6.5.	69
Figure 13b. Surface roughness (RMS and Ra) (in nm) as a function of corrosion process in articial saliva at pH 3.0.	69
Figure 14a: SEM Images at pH 6.5.	70
Figure 14b. SEM Images at pH 3.0.....	70
Figure 15: Representative FTIR spectra for thermal oxidation.....	71

LISTA DE TABELA

Tabela 1: Composição da liga de titânio Ti-6Al-4V	28
Tabela 2: Valores da curva de polarização potenciodinâmica cíclica.....	32
Tabela 3: Resultados da espectroscopia de impedância eletroquímica.	40
Tabela 4: Média dos valores para análise da rugosidade (RMS e Ra) (em nm) por microscópio de interferometria de luz branca.	41
Table 1: Ti-6Al-4V alloy composition.....	54
Table 2: Potentiodynamic data.....	58
Table 3: Results from EIS.....	65
Table 4: Mean value for surface roughness (RMS and Ra) in nm as a function of corrosion process in different pHs.....	67

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

AS – Saliva artificial.
ASTM – *American Society for Testing of Materials*.
cm – centímetro.
cm² – centímetro quadrado.
°C – Grau célsius.
DDS – Graduado em Odontologia.
EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.
EIS – *Electrochemical impedance spectroscopy*.
KCl – Cloreto de potássio.
NaCl – Cloreto de sódio.
CaCl – Cloreto de cálcio.
NaH₂PO₄ – Fosfato monossódico.
Na₂S – Sulfato de sódio.
g/L – grama por litro.
H₂O – Água.
h – hora
min – minuto.
MSc – Master of Science/Mestre em Ciências
n – número.
OCP – *Open circuit potential*/potência de circuito aberto.
OT – Oxidação térmica.
pH – Potencial Hidrogeniônico
PhD – Grau de Doutorado.
SC – Santa Catarina.
Ti – Titânio.
Ti-6Al-4V – Liga de titânio tipo 5.
TiO₂ – Dióxido de titânio.
TO – Termo oxidada/oxidação.
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina.
USA – United States of América/Estados Unidos da América.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	21
1.1 INTRODUÇÃO	21
 CAPÍTULO II – ARTIGO	 24
2.1 ARTIGO PARA PUBLICAÇÃO – VERSÃO EM PORTUGUÊS	24
Investigação eletroquímica da superfície de titânio tratada por oxidação térmica	24
2.2 ARTIGO PARA PUBLICAÇÃO – VERSÃO EM INGLÊS	51
Electrochemical investigation of thermally oxidized titanium surface ..	51
 CAPÍTULO III REFERÊNCIAS	 76
 CAPÍTULO IV APÊNDICES	 78
APÊNDICE A: TABLES	78
APÊNDICE B: FIGURE	80
APÊNDICE C: TABELAS	90
APÊNDICE D: FIGURAS	92

CAPÍTULO I

1.1 INTRODUÇÃO

A utilização do titânio e suas ligas para a fabricação dos implantes dentários são utilizadas mundialmente pela indústria devido às propriedades que apresentam como excelente resistência a corrosão e biocompatibilidade (DONG; BELL, 2000). No entanto, este material apresenta baixa resistência ao desgaste (BORGIOLO *et al.*, 2005; GÜLERYÜZ; CIMENOGLÜ, 2005; SHANG *et al.*, 2007) e em algumas aplicações pode apresentar alterações nas propriedades superficiais (ASHRAFIZADEH; ASHRAFIZADEH, 2009).

A alta resistência do Titânio à corrosão ocorre pela formação espontânea de uma fina camada sobre sua superfície resultante da exposição ao oxigênio e chamada de dióxido de titânio (TiO₂) (HUANG, 2003). Esta camada apresenta uma característica densa e estável, que acaba protegendo o metal contra inúmeras agressões dependendo do meio em que se encontra. Porém, quando o titânio é envolto por um meio ácido, saliva ou outros componentes, o efeito protetor da camada de dióxido de titânio pode ser afetado, iniciando o processo de corrosão (NIKOLOPOULOU, 2006; CORREA *et al.*, 2009). Esse processo pode influenciar a função e a biocompatibilidade dos implantes dentários, podendo gerar a perda desses implantes na cavidade oral (CORREA *et al.*, 2009).

No corpo humano, esta camada pode sofrer alterações estruturais que podem comprometer a sua estabilidade e passividade (ASHRAFIZADEH; ASHRAFIZADEH, 2009). Quando o titânio sofre alguma alteração em sua camada protetora, uma nova camada se forma em questão de milésimos de segundo, mas mesmo assim ocorre a perda de íons neste processo (GARCIA-ALONSO *et al.*, 2003). Devido ao fato da dissolução do metal subjacente, ocorrendo um dano à camada protetora e nova formação, pode haver uma perda de continuidade sobre esse material (GÜLERYÜZ; CIMENOGLÜ, 2005).

A literatura relata que em condições *in vivo*, a estabilidade e proteção da camada de TiO₂ pode sofrer alterações (MU *et al.*, 2000). Mu *et al.* (2000) relataram em sua pesquisa a ocorrência da perda de íons do titânio para o meio ao qual estavam expostos e indicam que pode ocorrer o acúmulo desses íons nos tecidos moles adjacente aos implantes dentários. Olmedo *et al.* (2010), diagnosticaram dois pacientes com reações peri-implantares na mucosa, epulis bucal, e relataram que o provável motivo de perda de íons metálicos do titânio

pelo processo de corrosão nos tecidos mole que circundavam os implantes dentários foi a causa responsável por este achado. Outro estudo que avaliou 153 pacientes reabilitados com implantes dentários unitários realizou biópsias na mucosa ao redor dos implantes durante o período da osseointegração (4 a 6 meses). Foi encontrado em 41% das amostras partículas de Ti proveniente da superfície dos implantes nos tecidos moles, caracterizado como reação de corpo estranho devido à presença de macrófagos ocasionado provavelmente pelo processo de corrosão (OLMEDO *et al.*, 2010). Um dos principais motivos pelo acontecimento desses fatos pode ser explicado pela baixa qualidade nas propriedades mecânicas da camada de TiO_2 , como baixa resistência a forças de cisalhamento, mesmo que esta força seja exercida pelos tecidos mole (LILLEY *et al.*, 1992). Os íons metálicos e os debris provenientes das microfraturas da camada passiva de TiO_2 podem causar reações adversas sobre os tecidos. Certos fatores como a compressão e fricção sobre a camada protetora podem causar o desgaste e serem os responsáveis pela perda dos implantes dentários (THULL *et al.*, 1976; HOEPPNER *et al.*, 1994; RABBE *et al.*, 1994; BROWN *et al.*, 1998).

Com a resistência a corrosão dada pela camada passiva (TiO_2) que recobre a superfície dos implantes, não existe a disposição no mercado um tratamento que aumente a sua espessura e dureza desta camada para melhorar as características do metal e aumentar a resistência a corrosão. A oxidação térmica é um processo que modifica as propriedades superficiais do titânio melhorando e formando uma camada mais espessa (BORGIOI *et al.*, 2005; KRISHANA *et al.*, 2007). Este tratamento quando realizado a temperaturas acima de 200°C , faz com que a camada do TiO_2 cristalize suas estruturas. O aumento da temperatura faz com que aumente a espessura da camada de TiO_2 (JAMESH *et al.*, 2013). A formação de uma camada química e mecânica mais estável e resistente promove maior proteção ao titânio contra o processo de corrosão e desgaste de sua estrutura (MISHIRA *et al.*, 1994; LONG; RACK, 1998; GARCIA-ALONSO *et al.*, 2003). De acordo com a literatura, as propriedades formadas sobre a camada de TiO_2 pelo tratamento de oxidação térmica sofrem influência pelas condições de temperatura e tempo (GARCIA-ALONSO *et al.*, 2003; KRISHANS *et al.*, 2007; EBRAHIMI *et al.*, 2008; ASHRAFIZADEH; ASHRAFIZADEH, 2009; LEINENBACH *et al.*, 2009; KUMAR *et al.*, 2010). O aumento da temperatura durante a oxidação térmica faz com que aumente a dureza e a rugosidade superficiais do titânio (EBRAHIMI *et al.*, 2008).

Para melhor compreender essa reação, este trabalho investigou a relação do meio oral com diferentes pHs (3 e 6.5) no processo de corrosão na liga de titânio tratada por oxidação térmica com variações de temperaturas e duração em seu tratamento. O objetivo deste estudo é compreender o processo de corrosão sobre a superfície termo oxidada, utilizando um teste de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e testes básicos de corrosão.

CAPÍTULO II – ARTIGO

2.1 ARTIGO PARA PUBLICAÇÃO – VERSÃO EM PORTUGUÊS

Investigação eletroquímica da superfície de titânio tratada por oxidação térmica

Este artigo será enviado para o periódico Biomaterials, considerado Qualis A1 Internacional pela Capes.

Investigação eletroquímica da superfície de titânio tratada por oxidação térmica

Newton Bergamaschi Lucchiari Júnior – DDS, MSc, PhD, Estudante Graduado, Departamento de Odontologia, área de concentração em implantodontia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil.

Mathew Thoppil Mathew – PhD, Departamento de Cirurgia ortopédica, Escola de Medicina, Universidade Rush, Chicago, Estados Unidos.

José Nazareno Gil – DDS, MSc, PhD, Professor, Departamento de Odontologia, área de concentração em implantodontia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil.

Cortino Sukotjo – DDS, MSc, PhD, Professor, Departamento de Odontologia restauradora, Escola de Odontologia, Universidade de Illinois em Chicago, Chicago, Estados Unidos.

Correspondência:

Clínica Privada

88501-160 – Lages/SC – Brasil

e-mail: newtonlucchiarijr@yahoo.com

RESUMO

O processo de oxidação térmica melhora as características na superfície das ligas de titânio pelo aumento da camada de TiO_2 . Nesta pesquisa, foi avaliado o comportamento da liga Ti-6Al-4V oxidada em diferentes temperaturas e duração de tratamento na saliva artificial em diferentes pH. Para compreender as alterações no processo de corrosão, o teste de espectroscopia de impedância eletroquímica fornece a caracterização que ocorre sobre a superfície metálica. Foram utilizadas 60 amostras de discos de liga de Ti-6Al-4V, divididas em 20 grupos ($n=3$), comparando a relação da saliva artificial com alteração de pH (3 e 6.5), temperatura (200°C , 400°C e 700°C) e duração de tratamento (1, 3 e 6 horas) em relação ao grupo controle Ti-6Al-4V, que não recebeu tratamento de superfície. Para análise eletroquímica das amostras, foi utilizado teste com OCP, EIS e polarização potenciodinâmica. Os resultados foram avaliados por análise de variância e teste de Tukey ($p<0,05$). As superfícies foram examinadas por microscópio interferometria de luz branca, SEM e FTIR. Na potenciodinâmica, as amostras tratadas por oxidação térmica apresentaram melhoras na resistência à corrosão em relação ao grupo controle. Na comparação entre os grupos testes, os tratamentos a 200°C e 400°C apresentaram os melhores resultados. A duração do tempo de tratamento não foi um fator determinante para melhorar a resistência à corrosão, as amostras mostraram-se menos resistentes à corrosão em pH ácido.

Palavras-chave: Corrosão. Impedância. Eletroquímica. Titânio.

INTRODUÇÃO

O titânio e as suas ligas são utilizados nos implantes dentários por apresentarem as propriedades de biocompatibilidade, resistência à corrosão, boa resistência mecânica, etc. No entanto, vários estudos relatam que o titânio é passível de degradação e corrosão quando exposto a certos componentes químicos no meio ácido ou mesmo em contato com a saliva^{1,2,3,4}. O contato do titânio com o oxigênio forma espontaneamente uma densa camada de dióxido de titânio (TiO_2) em sua superfície, de espessura entre 1,5 a 10 nm.

Essa camada faz com que ocorra um aumento na resistência à corrosão do titânio⁵. Porém, quando o titânio é envolto por um meio ácido, saliva ou outros componentes, o efeito protetor da camada de dióxido de titânio pode ser afetado, iniciando o processo de corrosão^{1,3}.

Esse processo pode influenciar a função e a biocompatibilidade dos implantes dentários, podendo gerar a perda desses implantes na cavidade oral¹.

Os implantes dentários são continuamente expostos a fatores adversos, tais como forças mastigatórias, alteração da composição química no meio em que estão expostos, o que pode influenciar na degradação do titânio, níveis alterados de oxigênio ao seu redor, variação de temperatura, alterações causadas pelos alimentos e mudança na composição salivar⁶. Entretanto, os eletrólitos presentes na saliva, podem induzir à perda de íons metálicos da superfície do titânio pelo processo de corrosão¹. A variação no pH da saliva ao redor dos implantes dentários é um fenômeno comum de acontecer⁷. O titânio e as ligas de titânio em meio ácido sofrem corrosão muito mais intensa se comparado a uma condição de ambiente básico, onde o pH geralmente apresenta-se com valor de 6,0⁷. Certos alimentos como nozes, leite e alimentos ricos em cálcio podem tornar a saliva mais alcalina⁸; já por outro lado, existem alguns fatores que podem interferir tornando o meio salivar mais ácido. Elementos como infecções, alimentos açucarados, frutas, sucos e refrigerantes geralmente tornam o meio ácido, baixando o pH para valores entre 2,5 a 3,5^{8,9,10}. O fumo, uso contínuo de medicamentos, doenças crônicas e sistêmicas também podem contribuir para a saliva apresentar uma concentração ácida e influenciar no processo de corrosão dos implantes dentários^{1,2,3}. Como consequência do processo de corrosão, há o aumento da produção de mediadores inflamatórios pelos macrófagos, o que contribui para que ocorra perda do tecido ósseo na área afetada¹¹.

Além do processo químico e biológico, existe também a preocupação com as forças mecânicas sobre os implantes dentários, as quais causam desgaste e exercem compressão sobre o material, o que faz com que a camada de dióxido de titânio seja alterada, causando danos e, em casos mais extremos, podem até mesmo causar a perda dos implantes¹². A oxidação térmica (OT) (processo de aquecimento a elevadas temperaturas variando de 200°C a 1000°C) do titânio promove um aumento da camada de TiO₂ e também uma alteração em sua estrutura, fazendo com que a superfície do titânio apresente uma camada mais dura, rugosa, espessa e cristalizada, chamada de camada rutila^{12,13}. Vários estudos demonstram que o processo de oxidação térmica altera a camada superficial de TiO₂, aumentando a espessura, a resistência à corrosão e melhora as propriedades biológicas e mecânicas do titânio^{12,13,14}. Esse tratamento faz com que ocorra uma mudança na topografia superficial, rugosidade e aumento da energia de superfície¹⁵,

melhora a adesão plaquetária e acelera a formação da rede de fibrinas sobre a superfície dos implantes¹³.

O comportamento da oxidação térmica sobre a superfície do titânio, em relação a sua temperatura e duração de exposição, ainda não foi explorado de forma satisfatória.

Para melhor compreender essa reação, este trabalho investigou a relação do meio oral com diferentes pHs (3 e 6.5) no processo de corrosão na liga de titânio tratada por oxidação térmica com variações de temperaturas e duração em seu tratamento. O objetivo deste estudo é compreender o processo de corrosão sobre a superfície termo oxidada, utilizando um teste de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e testes básicos de corrosão. A hipótese deste trabalho é que a liga de titânio (Ti-6Al-4V) tratada por oxidação térmica apresenta melhor resistência à corrosão comparada à liga de titânio (Ti-6Al-4V) não tratada.

METODOLOGIA

Preparação das amostras para o teste eletroquímico

Neste trabalho foram utilizados 60 discos de liga de titânio (Ti-6Al-4V), medindo 15mm de diâmetro por 1 mm de espessura, obtidos de uma haste de Ti-6Al-4V (Mac-Master Carr, Elmhurst, IL, USA).

As amostras foram divididas em vinte grupos (n=3) para análise de saliva artificial em diferentes condições de pHs (3.0 e 6.5) e processo de oxidação térmica com variações de temperaturas e duração do tratamento. Todas as amostras foram polidas utilizando lixas abrasivas com diferentes granulações (#320, #400, #600, #800, Carbimet2, Buehler, Lake Bluff, IL, USA), pasta de polimento (TextMet Polishing Cloth, Buehler), pasta diamantada (MetaDi 9-micron, Buehler), lubrificante (MetaDi Fluid, Buehler) e feltro de polimento (Chemomet I, Buehler) com pasta de polimento em sílica coloidal em suspensão (MasterMed, Buehler). Tais materiais foram utilizados no polimento final das amostras para obter uma superfície com aspecto espelhado.

Em seguida, procedeu-se à limpeza das amostras utilizando-se um aparelho de ultrasson (FS 20, Fisher Scientific Inc., Pittsburg, PA, USA) com água destilada (10 min), propanol a 70% (10 min) e por fim foi utilizado gás de nitrogênio na secagem das amostras. A oxidação térmica foi realizada em temperaturas a 200°C, 400°C e 700°C com durações de 1(uma), 3(três) e 6(seis) horas. A composição química da liga de titânio pode ser vista logo abaixo na tabela 1. A saliva artificial

(AS) utilizada no presente trabalho para analisar o nível de corrosão apresenta em sua composição 0.4 g/LKCl, 0.4 g/LNaCl, 0.906 g/LCaCl₂·2H₂O, 0.690 g/LNaH₂PO₄·2H₂O, 0.005 g/LNa₂S·9H₂O, e 1 g/L ureia¹⁵.

Para obtenção da saliva artificial com pH 3.0 e 6.5, utilizou-se ácido láctico (ácido) ou hidróxido de sódio/NaOH (básico) na composição neutra, como descrito acima, e na avaliação do pH, utilizou-se um aferidor de pH (Accumet AB15, Fisher Scientific Inc.).

Tabela 1: Composição da liga de titânio Ti-6Al-4V

Composição (em %)								
Composição	Ti	Al	V	C	Fe	O2	N2	H2
Ti 6Al 4V	89.62	6.1	4	0.004	0.16	0.106	0.008	0.0022

Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

Tratamento da oxidação térmica

A oxidação térmica das amostras foi realizada em um forno de Lindberg (S# 54032, 120/240 Volts, $T_{\max} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 50/60 Hz, 960 W) com conexão tipo-K com dupla camada térmica que fica localizada na região central do tubo de quartzo (a 35 cm da abertura) e conectada ao controlador de temperatura (JLD-612) para que a temperatura do tratamento se mantenha de maneira constante a 200, 400 e 700°C durante 1, 3 e 6 horas em ar ambiente.

As amostras foram inseridas na entrada do tubo de quartzo até chegarem à região central do forno. A inserção ocorreu de maneira gradual, de forma que a cada 5 minutos (min) as amostras entram 5 centímetros (cm) para prevenir micro-trincas causadas pelo choque térmico.

Para fazer a remoção das amostras, utilizou-se o mesmo procedimento. Após a oxidação térmica, as amostras foram removidas 5 cm a cada 5 min para evitar alguma micro-trinca durante o processo de resfriamento.

Teste eletroquímico

Foi utilizado um aparato acrílico customizado para realizar os testes eletroquímicos de corrosão. Todas as medidas foram realizadas utilizando-se uma medição padrão por 3 eletrodos, seguindo os padrões recomendados pela *American Society for Testing of Materials* (ASTM) e suas diretrizes (G61 e G31-72).

Como eletrodo de referência, foram utilizados um eletrodo saturado de calomelano (SCE), uma haste em grafite como eletrodo auxiliar e em contato com a superfície das amostras em Ti-6Al-4V o eletrodo de trabalho (a área exposta será de 1.77 cm^2). Um programa de potenciador estático (G300, *Gamry Inc., Warminster, PA, USA*) conectado ao computador realizou a coleta de dados e o armazenamento das medições do teste de corrosão. Foram empregados 10 ml de eletrólito para realizar os testes de corrosão.

Após todos os circuitos serem devidamente conectados e as amostras fixadas ao aparato acrílico, iniciou-se o programa de teste eletroquímico. Esse teste teve a duração aproximada de 4 horas para cada amostra e a temperatura da solução se manteve a $37 \pm 1^\circ\text{C}$, mimetizando o ambiente da cavidade oral. O primeiro teste foi o OCP (*open circuit potential*/ potência de circuito aberto) por um tempo de 3600 segundos, para avaliar e estabilizar a potência do sistema; em seguida realizou-se o teste de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) (*electrochemical impedance spectroscopy* (EIS) em que se investigou a eletroquímica na formação da dupla camada e as propriedades do filme de dióxido na superfície das ligas Ti-6Al-4V (cinética da corrosão).

Para as medidas de EIE/EIS foi utilizada uma frequência de 100 KHz a 5 mHz, com uma corrente alternada (AC) com amplitude de onda de 10 mV aplicadas sobre o eletrodo até o seu potencial de corrosão. Esses valores foram necessários para determinar o (Z') real e (Z'') o imaginário dentro dos componentes de impedância (Nyquist), a impedância total ($|Z|$) e o ângulo de fase.

Para finalizar, as amostras foram submetidas à polarização cíclica com variação entre -0.8 V a +1.8 V e de +1.8 V a -0.8 V. Os parâmetros de corrosão serão obtidos pelos gráficos de polarização potenciodinâmica cíclica. Na investigação da corrosão sobre a superfície da liga Ti-6Al-4V, optou-se pelo método de Tafel para determinar o potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente corrosiva (I_{corr}) e a densidade da corrente passivadora (I_{pass}). E_{corr} corresponde à tendência de a liga Ti-6Al-4V sofrer corrosão, I_{corr} o valor da corrosão na

superfície da liga Ti-6Al-4V e o I_{pass} corresponde ao valor da transição da corrente ativa para uma corrente passiva sobre a liga Ti-6Al-4V.

Os resultados obtidos pelo método do EIE/EIS forneceram um modelo do processo de corrosão e possibilitaram a compreensão das propriedades na camada de dióxido de titânio formada sobre a superfície da liga Ti-6Al-4V, utilizando um circuito equivalente denominado de circuito de Randles. Os resultados foram interpretados com auxílio do software “Zview2” (*Scribner Associates Inc., Southern Pines, NC, USA*) para obter os valores de CPE_{fiem} e CPE_{ox} (capacitor da dupla camada) e o R_{Film} e R_{ox} (resistência do polarizador).

Análise superficial das amostras

Um microscópio de interferometria de luz branca (WLI) (*Zygo New View 6300, Zygo Corporation, Middlefield, CT, USA*) foi utilizado para realizar uma captura tridimensional (3-D) das amostras da liga de titânio Ti-6Al-4V pré e pós teste de corrosão. Para compreender as mudanças na superfície da liga Ti-6Al-4V e sua relação com a corrosão, dois parâmetros na análise da rugosidade superficial foram utilizados (R_A e R_{MS}), nos quais se pôde avaliar a rugosidade pré-corrosão (controle) e pós- corrosão (teste) pelo uso do microscópio WLI. Também foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (SEM) (*Joel JSM-6490 LV, Oxford Instruments, Oxford, UK*) para análise morfológica superficial das amostras. Para identificar as características químicas do tratamento de oxidação térmica na liga de titânio Ti-6Al-4V, foi utilizada espectroscopia por infravermelho (FTIR).

Análise estatística

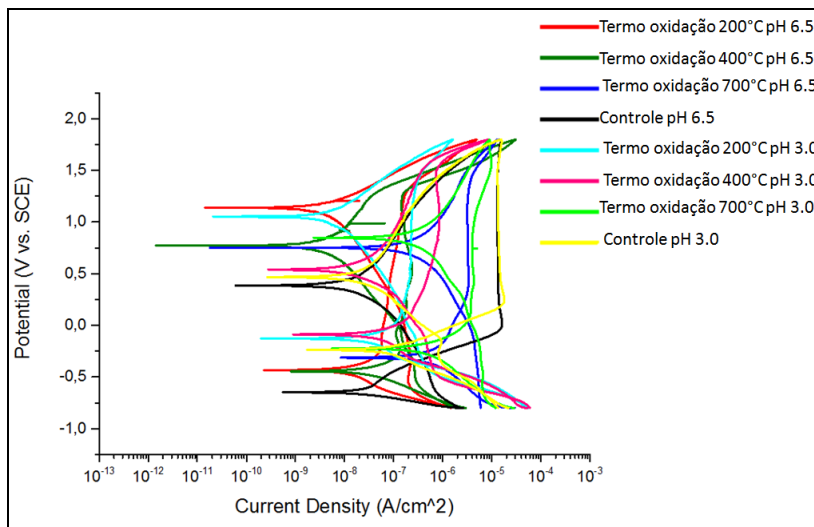
Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), seguida por testes de comparações pareadas pelo teste de Bonferroni, quando necessário. Todas as análises foram conduzidas usando-se o software WINSTAT¹⁶. Para todos os testes efetuados, foi considerado o nível mínimo de significância de 5%.

RESULTADOS

Curva de polarização potenciodinâmica cíclica e evolução dos parâmetros eletroquímicos.

As curvas de polarização potenciodinâmica cíclica para as ligas de titânio tratadas por oxidação térmica apresentaram diferenças de comportamento entre elas, como pode ser observado na Figura 1. Na porção anódica do gráfico, pode-se perceber uma transição de ativa para passiva em saliva artificial. Nenhuma das amostras se mostrou passível de corrosão em sua superfície, o grupo que apresentou maior tendência à corrosão por pites foi o OT a 200°C. O potencial de corrosão é maior nas ligas oxidada térmica quando comparado ao grupo controle. Também é possível observar na Figura 1, a passivação das superfícies em todos os grupos na curva de polarização potenciodinâmica cíclica.

Figura 1: Curva de potenciodinâmica cíclica



Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

De acordo com o gráfico eletroquímico de polarização cíclica, foi possível obter o E_{corr} , I_{corr} e I_{pass} das amostras, Tabela 2. E_{corr} representa o potencial de sofrer corrosão da liga Ti-6Al-4V e I_{corr} e I_{pass} expressam os valores da corrosão sobre a liga Ti-6Al-4V. Quanto mais positivo o valor do E_{corr} , significa uma menor tendência ao metal de sofrer corrosão, o que lhe confere característica mais nobre. Para

Icorr e Ipass, quanto maior o seu valor, maior é a corrosão sobre os metais. Para análise dos resultados de Ecorr, Icorr e Ipass entre o grupo controle e os grupos testes, foi considerada diferença significativa quando $P < 0,05$.

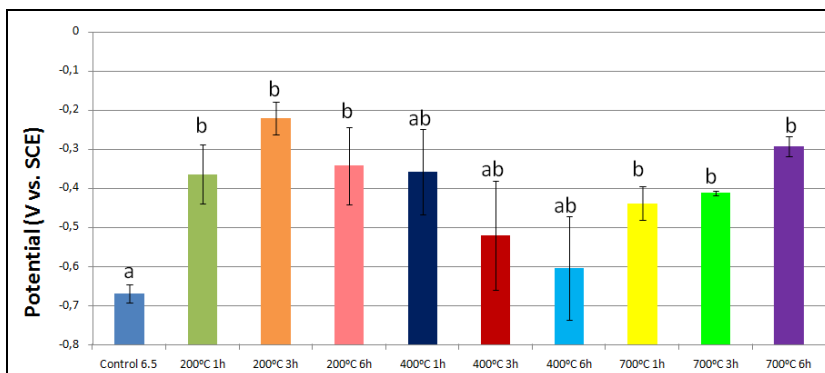
Tabela 2: Valores da curva de polarização podenciodinâmica cíclica.

Amostras		Ecorr (mV vs	Icorr (A/cm ²)	Ipass (A/cm ²)
pH 6.5	Controle	-670	1,61 E-08	1,35E-05
	200°C 1h	-365	1,31E-08	6,15E-08
	200°C 3h	-221	1,31E-08	1,42E-07
	200°C 6h	-343	1,87E-08	1,76E-07
	400°C 1h	-359	2,92E-08	2,32E-07
	400°C 3h	-521	7,48E-08	4,92E-07
	400°C 6h	-604	5,76E-08	5,58E-07
	700°C 1h	-439	4,01E-07	3,33E-06
	700°C 3h	-413	7,04E-07	7,16E-06
	700°C 6h	-294	2,89E-07	4,16E-06
pH 3.0	Controle	-238	1,56E-07	1,47E-05
	200°C 1h	-138	2,38E-08	8,41E-07
	200°C 3h	-111	2,06E-08	1,86E-07
	200°C 6h	-52	2,44E-08	2,45E-07
	400°C 1h	-34	5,84E-08	1,40E-06
	400°C 3h	-112	4,84E-08	9,70E-07
	400°C 6h	-77	4,60E-08	4,30E-07
	700°C 1h	-285	4,06E-07	5,13E-06
	700°C 3h	-242	4,49E-07	5,23E-06
	700°C 6h	-282	7,59E-07	1,10E-05

Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

Os resultados em pH 6.5 (básico) do Ecorr (Figura 2) mostrou melhora nas propriedades das superfícies tratadas pela OT, visto que os valores encontram-se mais nobres para o grupo teste quando comparados à liga sem tratamento (controle), ou seja, os grupos tratados pela OT apresentaram resultados mais positivos e significantes em relação ao grupo controle ($p < 0,05$).

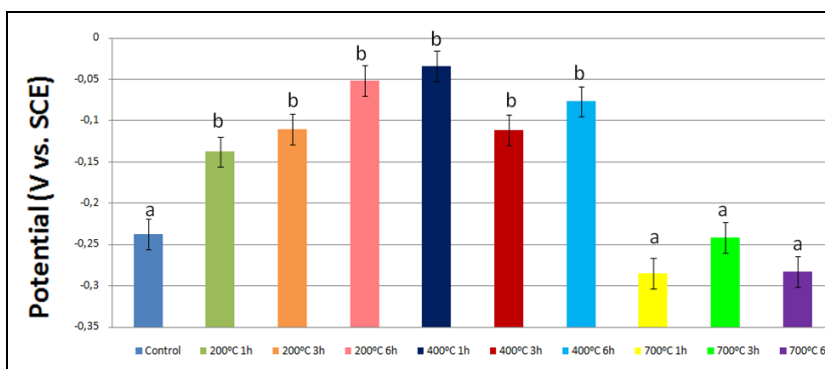
Figura 2: Evolução da tendência de corrosão para Ecorr no pH 6,5.



Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

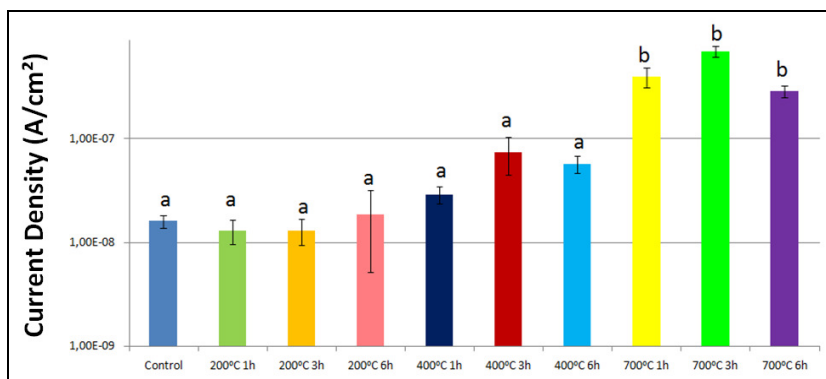
Já o grupo de OT a 400°C por 3 e 6 horas apresentam resultados com valores melhores quando comparado aos outros grupos testes, porém não há diferença estatística ($p > 0,05$). Na avaliação em pH 3,0 (ácido) Figura 3, existe a mesma tendência de as ligas OT apresentarem menor corrosão, exceto ao grupo OT a 700°C que apresenta maior susceptibilidade à sofrer corrosão, comparado ao grupo controle ($p < 0,05$).

Figura 3: Evolução da tendência de corrosão para Ecorr no pH 3,0.

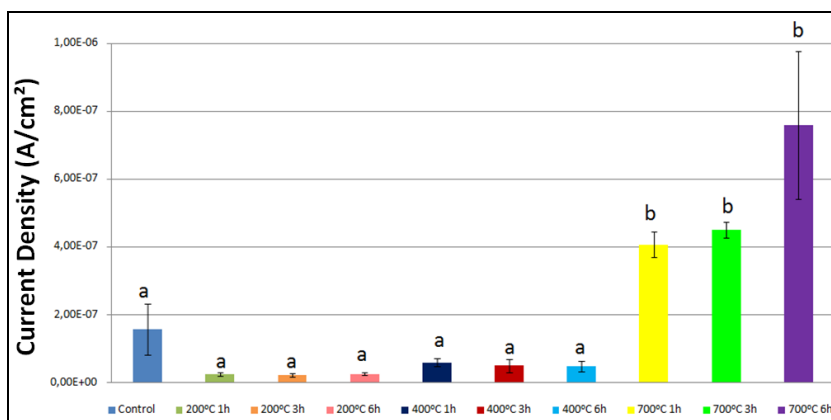


Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

Para avaliação do Icorr, no qual se observa a corrente de corrosão sobre as ligas, os grupos OT a 700°C (1, 3 e 6h) sofreram maior corrosão quando comparados ao grupo controle em ambos os pHs (3.0 e 6.5) ($p < 0,05$) como pode ser observado nas Figuras 4a e 4b.

Figura 4a: Evolução da corrente de corrosão para Icorr no pH 6,5.

Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

Figura 4b: Evolução da corrente de corrosão para Icorr no pH 3,0.

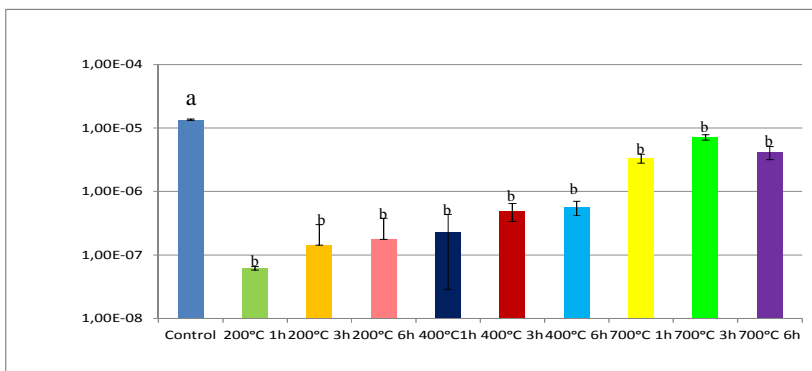
Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

Em pH básico, os grupos OT a 200°C por 1, 3 e 6h e 400°C por 1, 3 e 6h apresentaram melhores resultados que o grupo controle, porém sem diferença estatística ($p > 0,05$). Quando a mesma avaliação foi realizada em pH ácido, o Icorr para os grupos OT a 400°C por 1 e 3 horas não mostraram diferenças em relação ao controle ($p > 0,05$), já os OT a 200°C a 1, 3 e 6h e também 400°C por 6h, sofreram menor corrosão na mesma comparação ($p < 0,05$).

Todos os grupos tratados por OT apresentaram resultados estatisticamente significantes ao grupo controle na análise do Ipass no pH 3.0 e 6.5 ($p < 0,05$),

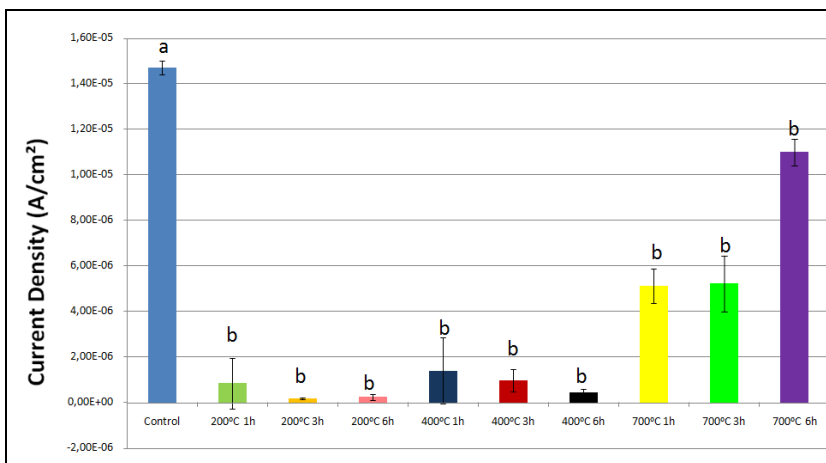
mostrando a sua superioridade em relação à capacidade de passivação no processo de corrosão, Figuras 5a e 5b.

Figura 5a: Densidade da corrente passiva (I_{pass}) pH 6,5.



Source: Author's research (2014)

Figura 5b: Densidade da corrente passiva (I_{pass}) pH 3,0.



Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

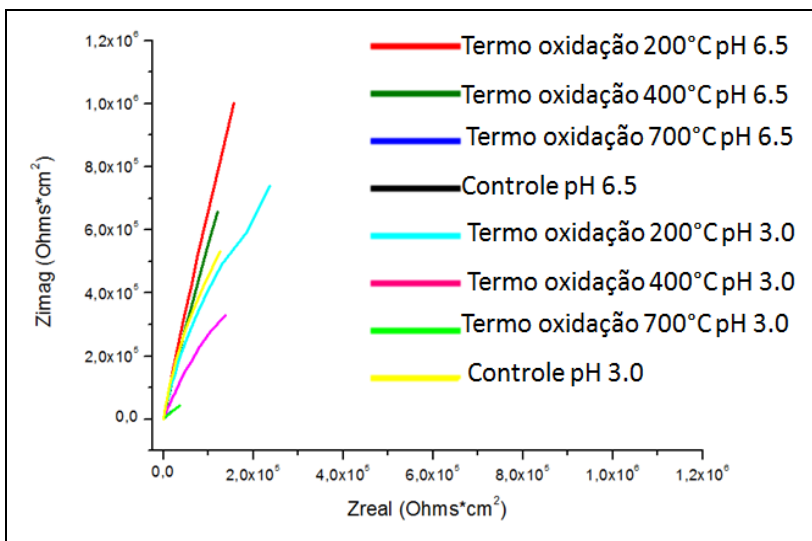
Comparando os grupos OT entre eles em pH 6,5, os grupos OT a 200°C por 1, 3 e 6h e 400°C por 1, 3 e 6h apresentaram resultados iguais ($p < 0,05$). O grupo OT a 700°C foi menos efetivo que os anteriores, ainda o grupo OT a 700°C por 3h foi o que apresentou o maior valor (pior resultado) entre os grupos OT. Na comparação entre os grupos OT em pH 3,0, pode-se observar a mesma tendência apresentada no pH

básico. Sendo assim, os grupos que apresentaram melhores resultados no I_{pass} foram os grupos 200°C por 1, 3 e 6h e 400°C por 1, 3 e 6h ($p < 0,05$), no entanto, não houve diferença entre eles ($p > 0,05$). Novamente o grupo OT a 700°C apresentou piores resultados quando comparado aos outros grupos em pH ácido. Dentre eles, o que apresentou o valor mais alto (pior) para I_{pass} foi o grupo OT 700°C por 6h ($p < 0,05$). Em uma análise comparativa descritiva, foi possível notar que as amostras quando submetidas ao pH ácido levam mais tempo para a formação da camada passivadora.

Medidas da impedância EIS

As curvas de Nyquist (Figura 6) e diagrama de Bode (Figura 7) fornecem as variações sobre a impedância como função e frequência eletroquímica sobre a dupla camada formada na interface entre a solução e a liga Ti-6Al-4V, durante o processo de corrosão (cinética da corrosão). A curva de Nyquist representa a resistência eletroquímica sobre a superfície da amostra. O pH ácido diminui o diâmetro do semicírculo na curva de Nyquist sobre o capacitor, o que significa uma baixa resistência à corrosão. Dessa maneira, é possível perceber que em meio ácido, os grupos apresentam maior corrosão em sua superfície. Entre todos, os que obtiveram os melhores resultados para Nyquist foi o grupo OT a 200°C e 400°C, tanto em pH ácido quanto em pH básico. Um fato interessante observado é que o resultado das amostras OT a 200°C em pH ácido, apresentou resultados próximos ao grupo controle em pH básico, o que indica a capacidade protetora da camada formada sobre a superfície OT.

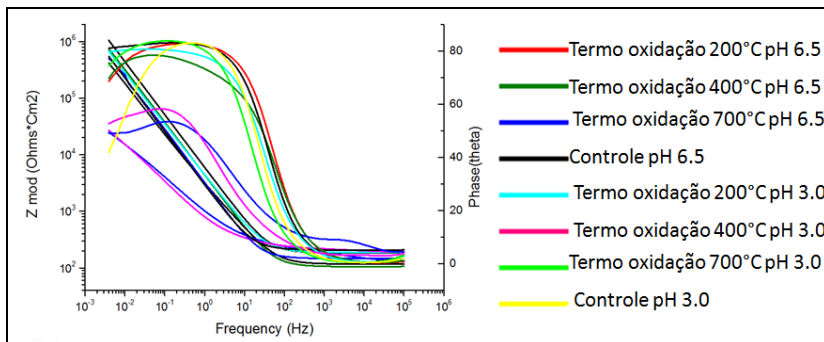
Figura 6: Curva de Nyquist para superfície tratada e não tratada em diferentes pHs na saliva artificial.



Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

No diagrama de Bode foram observadas duas constantes de tempo, uma constante baixa para os grupos OT a 700°C e outra para os demais grupos. Essa característica evidencia a formação de uma camada não uniforme na superfície OT a 700°C. Já nos outros grupos, percebe-se que devido ao gráfico ser constante e uniforme, a camada formada sobre a superfície OT é homogênea, consistente e confere resistência à corrosão. Quando aplicada uma carga de alta frequência, a impedância é pequena e o ângulo de fase baixo. Com a diminuição da frequência, é possível perceber que aumenta a impedância e também o ângulo de fase. Em baixa frequência, a impedância tende a se estabilizar. Nesta análise, o ângulo de fase em pH ácido exibiu os valores mais baixos para o grupo OT a 700°C, o que caracteriza uma menor resistência à corrosão em meio ácido.

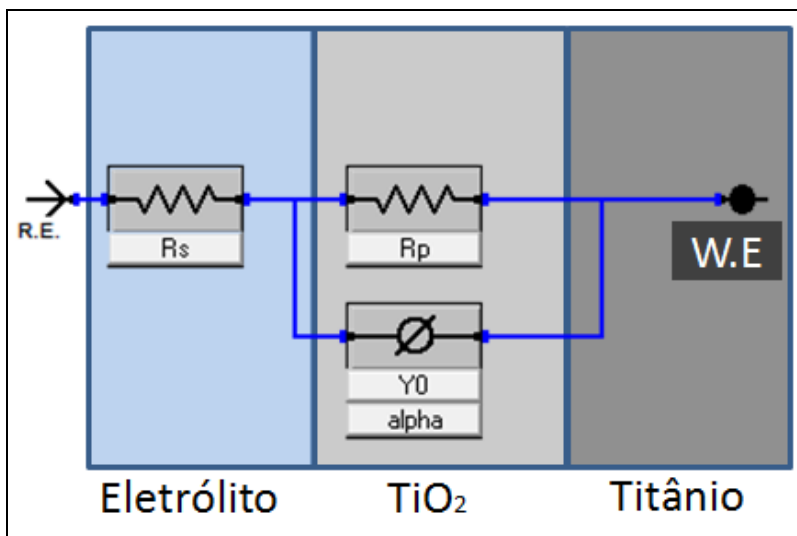
Figura 7: Diagrama de Bode para superfície tratada e não tratada em diferentes pHs na saliva artificial



Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

Os valores da impedância para a liga Ti-6Al-4V não tratada foi obtido com a utilização de um circuito de Randles simples (Figura 8), no qual R_s é a resistência na solução, CPE_{film} corresponde ao capacitor sobre a dupla camada e R_{film} é a resistência da transferência de cargas sobre a camada passiva.

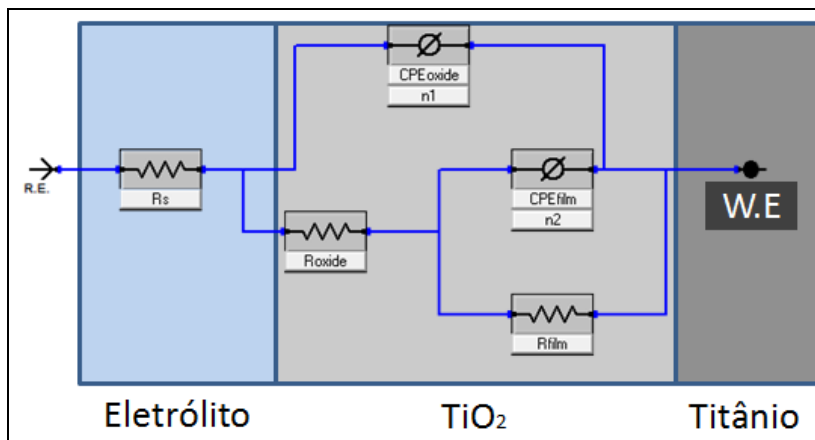
Figura 8: Circuito simples de Randles



Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

Para análise das amostras tratadas por oxidação térmica, utilizou-se um circuito modificado (Figura 9). Foi criado um circuito complexo com novas unidades compostas por CPEox e Rox, necessárias para a correta leitura eletroquímica.

Figura 9: Circuito complexo de Randles



Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

Essas novas unidades revelam a existência de duas constantes de tempo para controle do mecanismo de corrosão. Devido ao fato de a camada superficial apresentar imperfeições, utilizou-se um elemento de fase constante (CPE) como alternativa para criar um elemento de capacitância ideal. Os valores de impedância foram comparados com o modelo ideal de capacitor, o qual se denomina “*fitting line*” por análise de erro do qui quadrado (<0.001).

A relação dos resultados em EIS podem ser observados na Tabela 3, em que um valor baixo para o capacitor (CPEox e CPEfilm) e um valor alto para o resistor (Rox e Rfilm) indicam maior resistência à corrosão conforme Figuras 10 e 11.

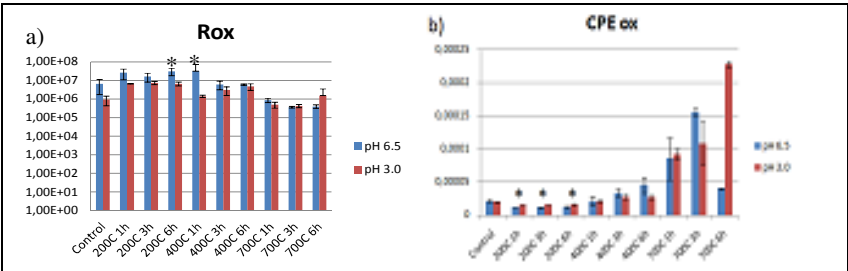
Tabela 3: Resultados da espectroscopia de impedância eletroquímica.

	Amostra	Rs(Ohms)	CPEox	n1	Ros	CPEfilm	n2	Rfilm	X²
pH 6.5	controle	504	-	-	-	2,14E-05	0,93	6,46E+06	5,40E-04
	200°C 1h	511	1,04E-05	0,94	8,24E+02	1,59E-06	0,79	2,57E+07	2,86E-04
	200°C 3h	489	1,06E-05	0,93	1,52E+03	1,14E-06	0,79	1,61E+07	1,77E-04
	200°C 6h	507	1,06E-05	0,93	7,46E+02	5,34E-06	0,67	3,09E+07	2,26E-04
	400°C 1h	503	1,62E-05	0,9	4,75E+05	5,34E-06	0,83	3,09E+07	2,90E-04
	400°C 3h	471	2,28E-05	0,81	4,22E+04	1,12E-05	0,81	5,97E+06	3,74E-04
	400°C 6h	476	3,02E-05	0,78	3,90E+04	1,51E-05	0,89	5,82E+06	6,22E-04
	700°C 1h	504	2,97E-05	0,61	1,04E+03	5,61E-05	0,65	8,45E+05	6,14E-04
	700°C 3h	504	3,58E-05	0,63	2,02E+02	1,21E-04	0,7	3,60E+05	8,77E-04
	700°C 6h	558	9,87E-06	0,6	1,07E+03	3,09E-05	0,71	3,92E+05	9,97E-04
pH 3.0	controle	377	-	-	-	2,03E-05	0,94	9,28E+05	2,86E-03
	200°C 1h	272	1,56E-05	0,93	1,48E+04	4,19E-09	0,90	6,47E+06	2,04E-04
	200°C 3h	331	1,35E-05	0,93	8,65E+02	2,38E-06	0,92	7,33E+06	1,46E-04
	200°C 6h	291	1,49E-05	0,93	1,11E+03	1,19E-06	0,92	6,55E+06	1,52E-04
	400°C 1h	306	2,00E-05	0,9	6,38E+03	1,12E-06	0,95	1,37E+06	4,78E-04
	400°C 3h	313	2,21E-05	0,86	2,83E+04	5,64E-06	0,87	3,02E+06	4,43E-04
	400°C 6h	309	2,10E-05	0,87	1,20E+04	6,37E-06	0,9	4,65E+06	2,31E-04
	700°C 1h	313	1,30E-05	0,65	4,07E+02	7,96E-05	0,57	4,92E+05	5,30E-04
	700°C 3h	329	2,70E-05	0,55	4,04E+02	8,20E-05	0,69	4,18E+05	5,59E-04
	700°C 6h	300	5,60E-05	0,47	3,04E+02	1,72E-04	0,68	1,51E+06	5,37E-04

Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

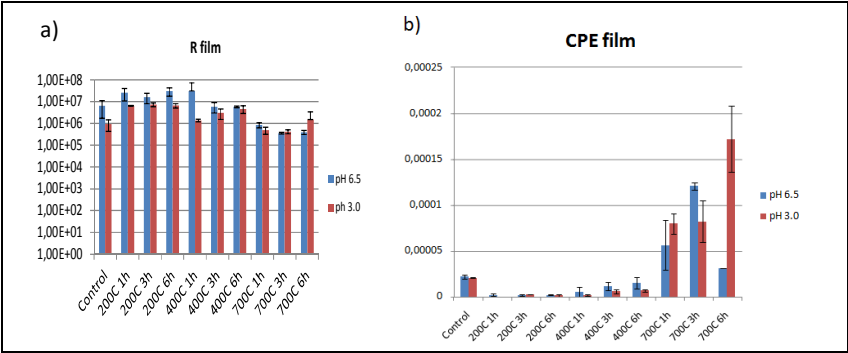
Os dados mostram que o grupo OT a 700°C apresentou o piores resultados entre todos em ambos os pHs, o que indica pouca resistência à corrosão ($P < 0.05$). É possível perceber que o pH ácido aumenta a corrosão das ligas Ti-6Al-4V, porém apenas algumas amostras apresentam significância estatística ($P > 0.05$) .

Figura 10: Resistor (a) e capacitor (b) para análise do circuito da camada do óxido de titânio. *indica o melhor resultado entre os grupos.



Fone: Pesquisa do Autor (2014)

Figura 11: Resistor (a) e capacitor (b) para análise do circuito da camada do filme formado sobre o óxido de titânio. *indica o melhor resultado entre os grupos.



Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

Análise da superfície

Por meio de um microscópio de interferometria de luz branca, foi realizada análise superficial das amostras. Foi possível detectar grande diferença na rugosidade das amostras OT a 700°C, comparadas aos outros grupos ($p<0,05$), Tabela 4.

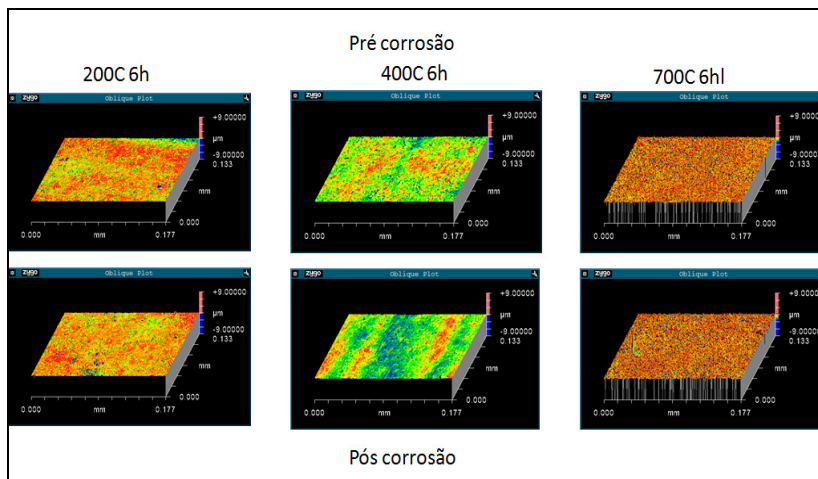
Tabela 4. Média dos valores para análise da rugosidade (RMS e Ra) (em nm) por microscópio de interferometria de luz branca.

Amostra	Rms pré/nm		Rms pós/nm		Ra pré/nm		Ra pós/nm		
	média	Des. pad.	média	Des. pad.	média	Des. pad.	média	Des. pad.	
pH 6.5	controle	12,969	4,513	18,722	7,132	9,093	2,492	12,7296	4,313
	200°C 1h	24,586	3,245	24,99	5,221	18,467	2,282	19,208	4,178
	200°C 3h	24,786	8,387	22,032	5,241	16,007	2,549	16,891	4,151
	200°C 6h	28,36	3,188	36,89	7,524	19,462	2,376	26,143	7,306
	400°C 1h	28,723	5,917	31,544	8,688	21,376	5,088	23,517	5,551
	400°C 3h	27,42	7,732	33,085	6,153	17,804	2,852	25,454	4,702
	400°C 6h	30,617	4,178	30,123	7,254	21,642	2,183	23,291	6,287
	700°C 1h	229,369	35,536	234,236	31,287	101,072	12,11	107,656	11,790
	700°C 3h	250,883	20,641	253,827	18,497	160,492	11,316	170,325	13,205
700°C 6h	310,326	30,861	332,627	30,619	198,303	12,908	211,597	10,707	
pH 3.0	controle	12,969	4,513	17,385	3,646	9,093	2,492	12,651	2,994
	200°C 1h	28,62	5,003	30,767	5,322	19,49	3,003	22,319	3,161
	200°C 3h	32,051	18,936	28,486	11,879	18,847	2,176	18,987	2,049
	200°C 6h	26,322	3,782	25,566	4,289	17,882	2,098	17,494	1,965
	400°C 1h	27,410	2,394	31,258	5,788	20,092	2,230	23,343	4,953
	400°C 3h	29,891	5,923	31,581	3,891	21,315	3,368	24,557	3,407
	400°C 6h	27,257	5,139	28,244	3,521	18,285	2,438	20,029	2,229
	700°C 1h	206,946	26,316	199,283	18,498	97,837	7,8	96,794	6,296
	700°C 3h	265,242	69,022	262,466	82,490	134,048	31,070	135,457	34,718
700°C 6h	531,996	119,896	617,884	120,617	288,620	55,378	339,686	65,041	

Fonte: Pesquisa do Autor (2014).

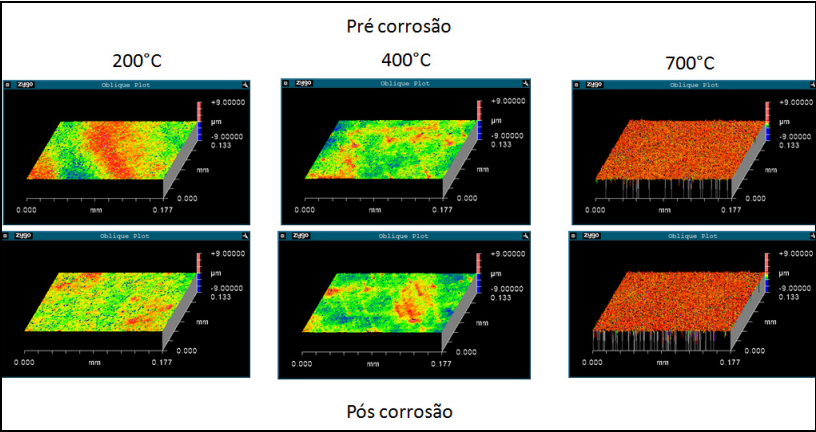
Porém, não houve diferença na rugosidade de superfície entre as amostras antes e depois da corrosão ($p > 0,05$), as Figuras 12a, 12b e 13a, 13b, ilustram as análises das imagens. É possível afirmar que a relação da carga eletroquímica aplicada não exerceu influência na alteração da rugosidade superficial. A camada sobre a liga OT a 700°C apresenta-se em cor cinza escuro e visivelmente rugosa. Em comparação às outras amostras, apresentam uma alteração em sua coloração, mas não é possível notar diferença de rugosidade entre elas.

Figura 12a: Imagens obtidas por microscópio de interferometria de luz branca em pH 6,5



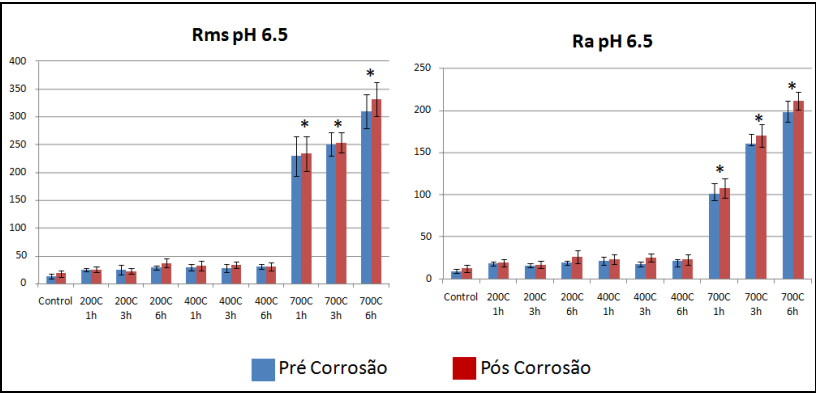
Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

Figura 12b: Imagens obtidas por microscópio de interferometria de luz branca em pH 3,0



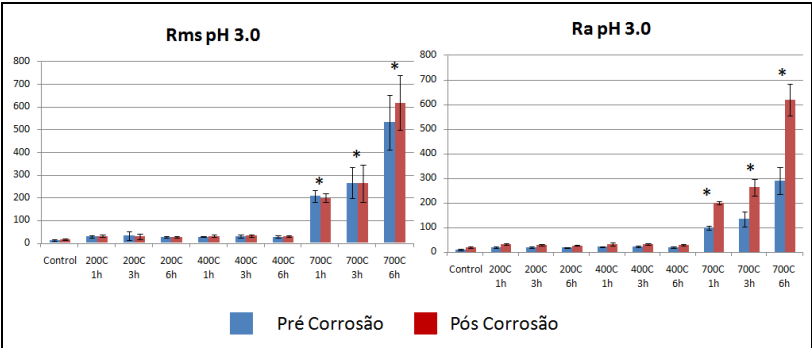
Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

Figura 13a: Valores de RMS e Ra para rugosidade das amostras em pH 6,5



Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

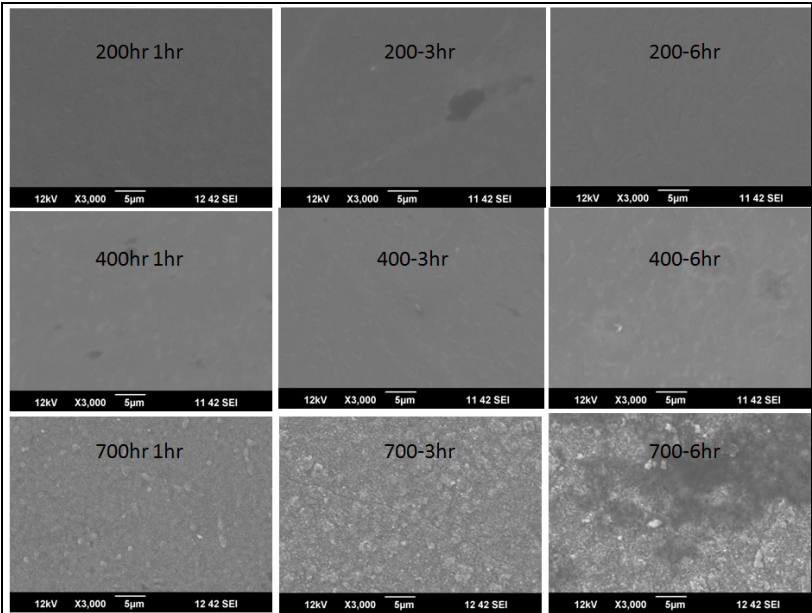
Figura 13b: Valores de RMS e Ra para rugosidade das amostras em pH 3,0



Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

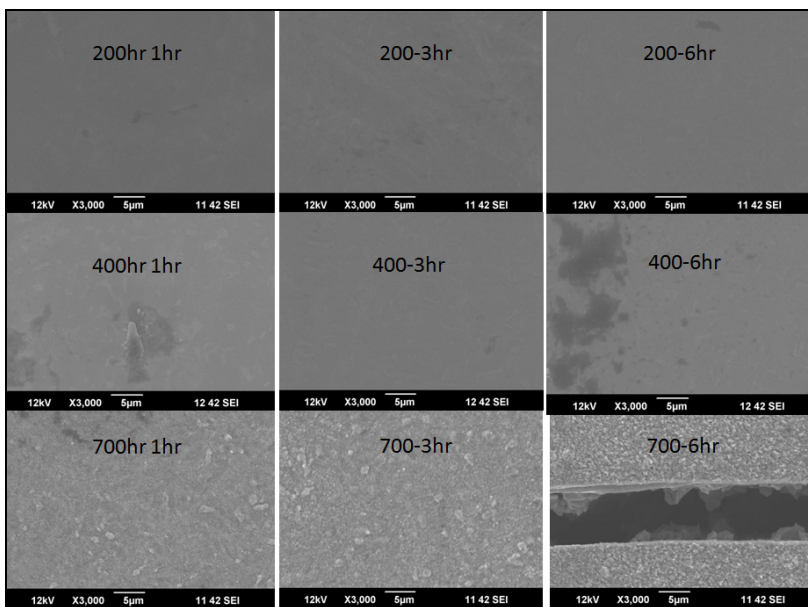
Por meio das imagens por SEM, é evidente a diferença de rugosidade nas superfícies. Após a exposição em pH ácido (3.0), foi possível visualizar trincas na camada do TiO₂, Figura 14a e 14b. Nenhuma corrosão por pites foi observada nos grupos relacionada ao processo de polarização potenciodinâmica cíclica.

Figura 14a: Imagens de SEM pH 6.5



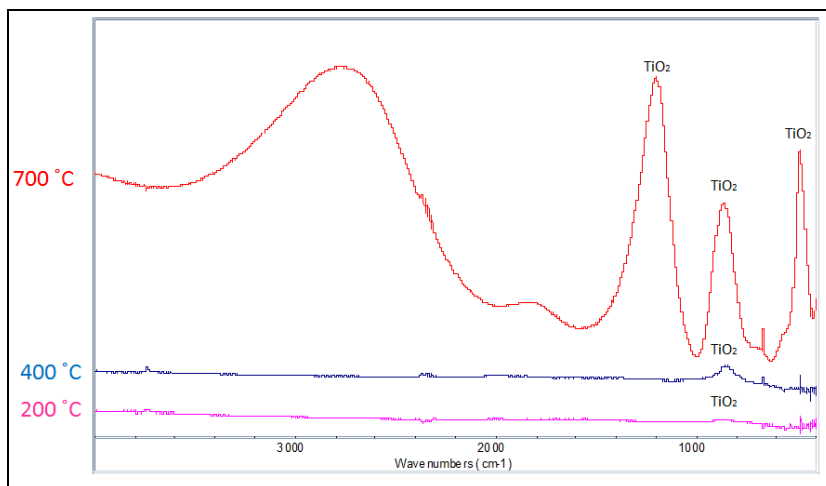
Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

Figura 14b: Imagens de SEM pH 3.0



Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

A espectroscopia de infravermelho (FTIR) mostra a evolução no aumento da camada de TiO_2 por meio de oxidação térmica. À medida que se eleva a temperatura no processo de TO, a camada de TiO_2 aumenta, Figura 15.

Figura 15. Análise por FTIR

Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

DISCUSSÃO

Nesta pesquisa foi realizado o tratamento de oxidação térmica sobre a superfície da liga Ti-6Al-4V para aumentar a camada de TiO_2 e avaliar a resistência à corrosão. Para análise desse tratamento, foi utilizado o teste eletroquímico de impedância. Esse teste também foi utilizado em outros estudos^{7,17,18,19} devido à efetividade do EIS para testes de corrosão do titânio ou suas ligas.

De acordo com os resultados deste estudo, ficou evidente que o processo de corrosão sobre as ligas Ti-6Al-4V e as ligas OT é mais acentuado em saliva artificial com pH ácido. Sobre a hipótese deste trabalho, pode-se afirmar que existe uma tendência de maior resistência à corrosão pelas ligas OT em relação às ligas não tratadas, comportamento este observado em ambos os pHs testados.

O meio ácido faz com que as trocas de íons entre a saliva artificial e a liga Ti-6Al-4V com ou sem tratamento de oxidação térmica aumentem, reduzindo a resistência à corrosão, como pôde ser evidenciado nos resultados de capacitor (CPEfilm e CPEox) e resistor (Rfilm e Rox), respectivamente. Portanto, a proteção da camada de TiO_2 é diminuída em pH ácido²⁰, fator que leva ao aumento da corrosão em pH 3. Barão *et al.*⁷, Souza *et al.*²⁰, também encontraram baixa resistência à corrosão em pH ácido para titânio (Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-4V) e (cp-

Ti e Ti-6Al- 4V) respectivamente, no primeiro teste em solução de Ringer e o segundo em saliva artificial.

Para análise de corrosão, neste trabalho, houve melhora significativa dos grupos tratados por OT comparados ao grupo controle. Esses resultados também foram observados por Ashrafizadeh e Ashrafizadeh²¹ e Barranco *et al.*²², que observaram a resistência à corrosão na liga Ti-6Al-4V TO em cloreto de sódio (NaCl) a 0,9% e Ti-6Al-4V, com tratamento de superfície por jateamento associado a OT em ambiente úmido, respectivamente. Esses autores relataram melhora na resistência à corrosão sobre as superfícies OT, resultados que corroboram os obtidos neste estudo.

A maior corrosão das amostras testadas aumenta, à medida que a temperatura do tratamento de OT aumenta, como pode ser visto nos valores de I_{corr} e I_{pass} na tabela 2. Esse fenômeno pode ser explicado pela característica do aumento da camada de TiO_2 , que pode sofrer trincas em sua formação, e também pelo aumento de sua área de Superfície. Estudos realizados por Jamesh *et al.*¹² e Kumar *et al.*²³ comprovaram que o aumento da espessura na camada de TiO_2 não é fator primordial no aumento da resistência à corrosão, o que pode ser explicado devido a algumas irregularidades e porosidades na camada de TiO_2 , ou também pela formação da área difusa que se forma logo na interface entre o titânio e a camada protetora.

As ligas de titânio apresentam características eletroquímicas ativas; quando expostas ao oxigênio, forma-se uma camada protetora com composição química TiO_2 sobre a sua superfície, que protege o substrato metálico da ação corrosiva⁵. Determinados fatores podem contribuir para que ocorra a corrosão dessas ligas, como por exemplo, soluções ácidas, alterações químicas, entre outras^{24,25}. Durante o processo de corrosão, os elétrons presentes na saliva sofrem trocas eletroquímicas com os íons metálicos da superfície do Ti. O tratamento por OT faz com que aumente a camada de TiO_2 e dessa forma a troca entre tais substâncias ocorram em menor quantidade. Essa camada pode ser danificada quando envolta por um meio ácido, como foi relatado neste estudo. Tais evidências também foram relatadas por Barão *et al.*⁷, que observou maior corrosão do titânio em meio ácido. Sendo assim, é possível explicar a ocorrência de maior corrosão em pH mais baixo, como relatado nesta pesquisa, através dos dados obtidos pela curva de polarização potenciodinâmica cíclica e impedância.

Os resultados de Nyquist e diagrama de Bode sugerem que a camada de TiO_2 é menos efetiva na proteção contra corrosão em meio ácido, ocorrendo a diminuição do valor no resistor e o crescente

aumento do capacitor²⁶. Neste estudo não foi possível comprovar essa evidência, não houve diferença significativa entre os resultados de impedância para pH básico e pH ácido. Esse resultado pode ser explicado pela proteção que ocorre na superfície das ligas após OT, melhorando as suas propriedades e tornando-se mais resistentes à corrosão.

Na espectroscopia de infravermelho (FTIR), é possível evidenciar a evolução no aumento da camada de TiO₂ por meio de oxidação térmica (Figura 8). À medida que se eleva a temperatura no processo de OT, a camada de TiO₂ aumenta. Tais evidências também foram relatadas por Jamesh *et al.*¹², Ashrafizadeh e Ashrafizadeh²¹, Kumar *et al.*²³, por meio de Difração de raio x (XRD).

CONCLUSÃO

O tratamento de oxidação térmica aumenta a camada de TiO₂ à medida que a temperatura aplicada sobre a liga de Ti-6Al-4V aumenta. Para os testes de polarização potenciodinâmica e impedância, os grupos OT a 200°C e 400°C apresentaram melhor resistência à corrosão em pH básico e ácido.

Para o tratamento de OT, a constante de tempo não afetou substancialmente os resultados de corrosão, o que indica que o fator mais relevante é a temperatura no tratamento de OT.

A rugosidade da superfície se manteve estável após corrosão das amostras em ambos os pHs.

No presente estudo, foi realizada somente avaliação eletroquímica, sem levar em consideração aspectos oclusais e força mastigatória. Em próximos estudos seria interessante avaliar tais comportamentos e aumentar as temperaturas e a duração de tratamento por oxidação térmica nas ligas Ti-6Al-4V.

REFERÊNCIAS

- 1 Nikolopoulou F. Saliva and dental implants. *Implant Dent.* 2006; 15:372-376.
- 2 Vieira AC, Ribeiro AR, Rocha LA, Celis JP. Influence of pH and corrosion inhibitors on the tribocorrosion of titanium in artificial saliva. *Wear.* 2006; 261:994-1001.
- 3 Correa CB, Pires JR, Fernandes-Filho RB, Sartori R, Vaz LG. Fatigue and fluoride corrosion on *Streptococcus mutans* adherence

- to titanium based implant/component surfaces. *J Prosthodont* 2009; 18:382-387.
- 4 Joska L, Fojt J, Hradilova M, Hnilica F, Cvrcek L. Corrosion behavior of TiN and ZrN in the environment containing fluoride ions. *Biomed Mater.* 2010; 5:054108.
 - 5 Huang HH. Effect of fluoride and albumin concentration on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy. *Biomaterials.* 2003; 24: 275-282.
 - 6 Nakagawa M, Matsuya S, Udo K. Effects of fluoride and dissolved oxygen concentrations on the corrosion behavior of pure titanium, and titanium alloys. *Dental Materials Journal.* 2002; 21: 83-92.
 - 7 Barão VAR, Mathew MT, Assunção WG, Yuan JC-C, Wimmer MA, Sukotjo C. Stability of cp-Ti and Ti-6Al-4V alloy for dental implants as a function of saliva pH an electrochemical study. *Clin. Oral Impl. Res.* 2012; 23:1055-1062.
 - 8 Murrell S, Marshall TA, Moynihan PJ, Qian F, Wefel JS. Comparison of in vitro erosion potentials between beverages available in the United Kingdom and the United States. *Journal of Dentistry.* 2010; 38:284-289.
 - 9 Dong YM, Pearce EI, Yue L, Larsen MJ, Gao XL, Wang JD. Plaque pH and associated parameters in relation to caries. *Caries Research.* 1999; 33:428-436.
 - 10 Gregory-Head BL, Curtis DA, Kim L, Cello J. Evaluation of dental erosion in patients with gastroesophageal reflux disease. *The Journal of Prosthetic Dentistry.* 2000; 83: 675-680.
 - 11 Denaro V, Papapietro N, Sgambato A, Barnaba SA, Ruzzini L, Paola BD, Rettino A, Cittadini A. Periprosthetic electrochemical corrosion of titanium and titanium-based alloys as a cause of spinal fusion failure. *Spine (Phila Pa 1976).* 2008; 33:8-13
 - 12 James M, Narayanan TSNS, Chu PK. Thermal oxidation of titanium: Evaluation of corrosion resistance as a function of cooling rate. *Materials Chemistry and Physics.* 2013; 138:565-572.
 - 13 Lee YJ, Cui DZ, Jeon HR, Chung HJ, Park YJ, Kim OS, Kim YJ. Surface characteristics of thermally treated titanium surfaces. *J Periodontal Implant Sci.* 2012; 42(3):81-87.
 - 14 Garcia-Alonso MC, Saldana L, Valles G, Gonzalez-Garrasco JL, Gonzalez-Cabrero J, Martinez ME, Gil-Garay E, Munuera L. In vitro corrosion behaviour and osteoblast response of thermally oxidised Ti6Al4V alloy. *Biomaterials.* 2003; 24(1):19-26.

- 15 Lim YJ, Oshida Y, Andres CJ, Barco MT. Surface characterizations of variously treated titanium materials. *Int J Oral Maxillofac Implants*. 2011; 6:333-342.
- 16 Machado AA, Conceição AR. Sistema de análise estatística para Windows. WinStat. UFPel, Versão 2.0. 2003
- 17 Maurer AM, Brown SA, Payer JH, Merritt K, Kawalec JS. Reduction of fretting corrosion of Ti-6Al-4V by various surface treatments. *Journal of Orthopaedic Research*. 1993; 11:865-873.
- 18 Narayanan R, Mukherjee P, Seshadri SK. Synthesis, corrosion and wear of anodic oxide coatings on Ti-6Al-4V. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2007; 18:779-786.
- 19 Faverani LP, Assunção WG, Carvalho PSP, Yuan JC-C, Sukotjo C, Mathew TM, Barão VA. Effects of Dextrose and Lipopolysaccharide on the Corrosion Behavior of a Ti-6Al-4V Alloy with a Smooth Surface or Treated with Double-Acid-Etching. *PLoS ONE*. 2014; 9(3): e93377.
- 20 Souza ME, Lima L, Lima CR, Zavaglia CA, Freire CM. Effects of pH on the electrochemical behaviour of titanium alloys for implant applications. *Journal of Materials Science. Materials in Medicine*. 2009; 20:549-552.
- 21 Ashrafizadeh A, Ashrafizadeh F. Structural features and corrosion analysis of thermally oxidized titanium. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009; 480:849-852.
- 22 Barranco V, Onofre E, Escudero ML, García-Alonso MC. Characterization of roughness and pitting corrosion of surfaces modified by blasting and thermal oxidation *Surface & Coatings Technology*. 2010; 204:3783-3793.
- 23 Kumar S, Narayanan STSN, Raman SGS, Seshadri SK. Thermal oxidation of Ti6Al4V alloy: Microstructural and electrochemical Characterization. *Materials Chemistry and Physics*. 2010; 119:337-346.
- 24 Zhang BB, Wang BL, Zheng YF. Corrosion behavior of Ti-5Ag alloy with and without thermal oxidation in artificial saliva solution. *dental materials*. 2011; 27:214-220.
- 25 Yu W-q, Qiu J, Zhang F-q. In vitro corrosion study of different TiO₂ nanotube layers on titanium in solution with serum proteins *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2011; 84:400-405.
- 26 Li, J.-B. Zuo, J.-E. Influences of temperature and pH value on the corrosion behaviors of x80 pipeline steel in carbonate/bicarbonate buffer solution. *Chinese Journal of Chemistry*. 2008; 26:1799-1805.

2.2 ARTIGO PARA PUBLICAÇÃO – VERSÃO EM INGLÊS

Electrochemical investigation of thermally oxidized titanium surface

This article is formatted according to the Guidelines for Preparing Manuscripts for the journal – Biomaterials

Electrochemical investigation of thermally oxidized titanium surface

Newton Bergamaschi Lucchiari Júnior – DDS, MSc, PhD, Graduate Student, Department of Dentistry, implantology, Federal University of Santa Catarina, Florianópolis, Brasil.

Mathew Thoppil Mathew – PhD, Department of Orthopedic Surgery, Rush University Medical Center, Chicago, IL, USA

José Nazareno Gil – DDS, MSc, PhD, Professor, Department of Dentistry, implantology, Federal University of Santa Catarina, Florianópolis, Brasil.

Cortino Sukotjo – DDS, MSc, PhD, Professor, Department of Restorative Dentistry, College of Dentistry, University of Illinois at Chicago, Chicago, IL, USA

Correspondence:

Private Practice
88501-160 – Lages/SC – Brasil
e-mail: newtonlucchiarijr@yahoo.com

INTRODUCTION

Titanium and its alloy have been used as a material in the dental implant industry due to present biocompatibility, corrosion resistance, good mechanical strength, etc. However, several studies reported that titanium is passive to corrosion and degradation when exposed to certain chemical components in acidic medium or even wrapped in saliva^{1,2,3,4}. When the interaction between titanium and oxygen, spontaneously forms a dense layer of titanium dioxide (TiO₂) on its surface of thickness around 1.5 to 10 nm, this layer is responsible to an increase in corrosion resistance (Huang 2003). Moreover, when titanium is surrounded by an acidic environment, saliva or other component may affected the protectiveness effect of the titanium dioxide layer and corrosion process can take place^{1,2}. These processes can damage the function and biocompatibility of dental implants, which may cause the implants failure in oral cavity¹.

Dental implants are continuously exposed to adverse factors such as masticatory forces, changing in chemical composition at the medium they are exposed and that can contribute to titanium degradation, oxygen levels changed around him, variation of temperature and changes caused by food and salivary composition⁵. In addition, the electrolytes present in saliva can cause the metal ions loss from the titanium surface by the corrosion process¹. The saliva pH variation around dental implants is a common phenomenon to happen. Both titanium and titanium alloys suffer more intense corrosion in acid environment compared to a basic condition where the pH usually is 6.0⁶. Certain foods such as nuts, milk and calcium-fortified foods can alter the saliva to a more alkaline environment⁷, on the other hand some factors can acidify the saliva pH. Factors such as infections, sugary foods, fruits, juices and soft drinks generally can make the medium acid, dropping pH to 2.5 - 3.5^{7,8,9}. In general, smoking, medication, chronic and systemic diseases can also contribute to acidified saliva concentration and influence the corrosion process of dental implants^{1,2,3}. As a result of the corrosion process, the increases of inflammatory mediators as a product from macrophages, contributes to occur bone loss in the affected area¹⁰.

Besides the chemical and biological process there is also a concern with mechanical forces on dental implants, causing wear and exerting compression on the material, thereby causing changes at the titanium dioxide layer, resulting in damage or in extreme situation may cause failure¹¹. The thermal oxidation (TO) (heating process at elevated temperatures ranging from 200 ° C to 1000 ° C) causes an increase of

titanium in TiO_2 layer and also a change in structure, making the surface of the titanium present a harder, rougher, thicker and crystallized layer, called as rutile^{11,12}. Several studies have shown that the process of thermal oxidation changes the surface of TiO_2 layer by increasing the thickness, corrosion resistance and improves the biological and mechanical properties of titanium^{11,12,13}. This treatment causes a change in the surface topography, roughness and increased surface energy¹⁴, improves the platelet adhesion and accelerates the formation of fibrin mesh over the implant surface¹².

The behavior of the thermal oxidation on the titanium surface as a function of temperature and duration has not been explored satisfactorily. To better understand those relationship this study investigated the phenomenon of artificial saliva at different pH (6.5 and 3) and the corrosion process on titanium alloy treated by thermal oxidation with variations in temperature and duration during treatment. The aim of this study is to comprehend the corrosion process on the thermal oxidized surface using a test of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and basic corrosion tests. The hypothesis is titanium alloy (Ti-6Al-4V) treated by thermal oxidation exhibits better corrosion resistance compared to untreated titanium alloy (Ti-6Al-4V).

MATERIALS AND METHODS

Specimen preparation for electrochemical test

In the present study, 60 Ti-6Al-4V alloy disks (15mm diameter and 1mm thickness) were milled from Ti-6Al-4V rods (Mac-Master Carr, Elmhurst, IL, USA). The samples were divided into twenty groups ($n = 3$) as a function of the pH of artificial saliva (pH 3.0 and 6.5), annealing treatment temperature and duration. All samples were polished using grinding papers (#320, #400, #600, #800, CarbiMet 2, Buehler, Lake Bluff, IL, USA), polishing cloth (TextMetPolishing Cloth, Buehler), diamond paste (MetaDi 9-micron, Buehler), and lubricant (MetaDiFluid, Buehler). Polishing cloth (Chemomet I, Buehler) with colloidal silica polishing suspension (MasterMed, Buehler) was used as a final polishing procedure to obtain a mirror surface of the Ti-6Al-4V disks (Roughness average $R_A = 20$ nm). Samples were ultrasonically cleaned (FS 20, Fisher Scientific Inc., Pittsburg, PA, USA) with deionized water (10 min) and 70% propanol (10 min), and finally dried using a nitrogen (N_2) gas stream. The annealing treatment was performed with temperatures of 200°C, 400°C

and 700°C and durations of 1, 3 and 6 hours in ambient air. The nominal chemical composition of Ti-6Al-4V alloy is shown in Table 1. The composition of artificial saliva (AS) used for corrosion experiments is 0.4 g/LKCl, 0.4 g/LNaCl, 0.906 g/LCaCl₂·2H₂O, 0.690 g/LNaH₂PO₄·2H₂O, 0.005 g/LNa₂S·9H₂O, and 1 g/L urea (Liu et al. 2007). Artificial saliva pH values of 3.0 and 6.5 were achieved by adding lactic acid (acidic) or NaOH (basic) to the AS and evaluated using a pH meter (Accumet AB15, Fisher Scientific Inc.).

Table 1. Ti-6Al-4V alloy composition

Composição (em %)								
Composition of Ti type 5	Ti	Al	V	C	Fe	O2	N2	H2
Ti 6Al 4V	89.62	6.1	4	0.004	0.16	0.106	0.008	0.0022

Source: Author's research (2014)

ANNEALING TREATMENT (THERMAL OXIDATION)

Thermal oxidation was carried out in a Lindberg furnace (S# 54032, 120/240 Volts, $T_{\max} = 1200$ °C, 50/60 Hz, 960 W); a k-type thermocouple was placed at the center of the quartz tube (35 cm from opening) and connected to a temperature controller (JLD-612) to maintain working temperatures of 200, 400 and 700 °C for 1, 3 and 6 h in ambient air. The samples were loaded into the quartz tube to the center of the furnace at a gradual insertion rate of 5 cm every 5 minutes to prevent micro-cracks from thermal shock). Likewise, samples were gradually extracted after TO-treatment at a rate of 5 cm every 5 minutes to prevent micro-cracks from an abrupt cool-down.

ELECTROCHEMICAL TESTS

A custom made acrylic electrochemical cell was used to conduct corrosion experiments (Figure 1). All the measurements were performed in a standard 3-electrode setting according to the American Society for Testing of Materials (ASTM) guidelines (G61 and G31-72). A saturated calomel electrode (SCE) was used as the reference electrode, graphite rod as the auxiliary electrode, and the exposed surface of the Ti-6Al-4V disks as the working electrode (the exposed area was 1.77 cm^2). A potentiostat (G300, Gamry Inc., Warminster, PA, USA) was linked to a computer for data acquisition and used to perform the corrosion measurements. 10 ml of electrolyte was used for each corrosion experiment. After mounting the sample into the cell, electrochemical stabilization of the system was achieved in 4 hours. The temperature of the test solution was maintained at $37 \pm 1^\circ\text{C}$ to mimic the oral environment.

Initially, open circuit potential (OCP) was monitored during a period of 3600 s to evaluate the potential and to stabilize the system; then, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was conducted to investigate the electrochemical double layer formation and the properties of the oxide film formed on the Ti-6Al-4V surface (corrosion kinetics). Using EIS results, electrochemical process can be represented by an equivalent electrical circuit consisting of the capacitance and resistance. EIS measurements were performed in the frequency range of 100 KHz to 5 mHz, with alternating current (AC) sine wave amplitude of 10 mV applied to the electrode at its corrosion potential. These values were used to determine the real (Z') and imaginary (Z'') components of the impedance (Nyquist plot), the total impedance ($|Z|$), and phase angle. Finally, the samples were cyclically polarized from -0.8 V to 1.8 V and from 1.8 V to -0.8 V at a scan rate of 2 mV/s.

Corrosion parameters were obtained from the potentiodynamic polarization curves. Tafel's method was used to investigate the corrosion rate of the Ti-6Al-4V surface such as corrosion current density (I_{corr}) and the passivation current density (I_{pass}). I_{corr} corresponds to corrosion rate of the Ti-6Al-4V surface and I_{pass} corresponds to the current value of the transition from the active region to the passive state of the Ti-6Al-4V surface. EIS results were used to model the corrosion process (kinetics) and to understand the properties of the oxide film formed on the Ti-6Al-4V surface using a simple equivalent circuit (Randle's circuit). For EIS data simulations (capacitance of double layer – CPEfilm & CPEox, and polarization resistance – Rfilm & Rox), the

Zview2 software (Scribner Associates Inc., Southern Pines, NC, USA) was used.

SURFACE CHARACTERIZATION

A white-light-interferometry (WLI) microscope (Zygo New View 6300, Zygo Corporation, Middlefield, CT, USA) was used to capture three-dimensional (3-D) changes on non-corroded and corroded Ti-6Al-4V surfaces. To understand the changes on the Ti-6Al-4V surface produced by corrosion, two parameters of surface roughness (R_A and R_{MS}) were investigated before (baseline) and after corrosion using WLI microscope. A scanning electron microscope (SEM) (Joel JSM-6490 LV, Oxford Instruments, Oxford, UK) was used for characterization of surface morphology. Energy-dispersive spectroscopy (EDS) was used for chemical characterization of the Ti-6Al-4V surface.

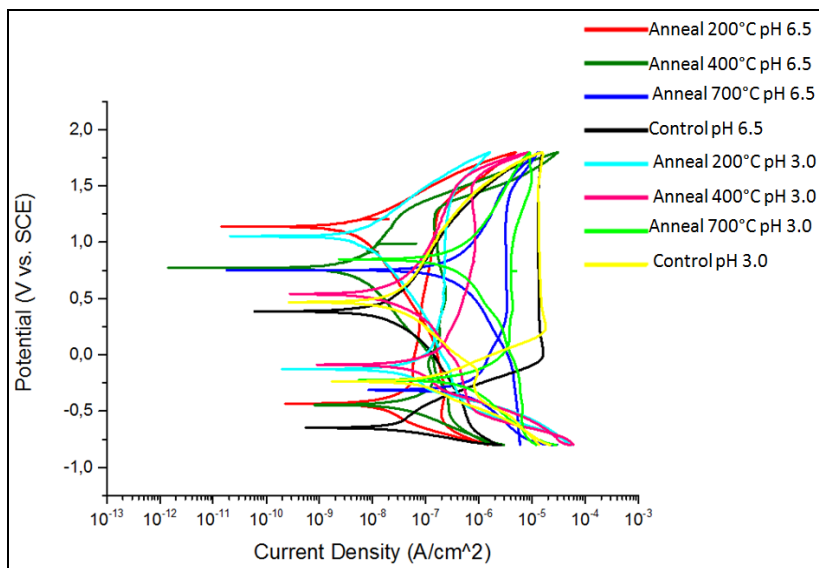
STATISTICAL ANALYSIS

The results were obtained by analysis of variance (ANOVA) followed by paired comparisons by Bonferroni to test difference between groups. All analyzes were performed using the software WINSTAT¹⁵. For all tests performed was considered the minimum level of significance of 5%.

RESULTS

Cycle polarization curves and evolution of electrochemical parameters

The cyclic polarization curves for titanium alloys treated by thermo oxidation show differences in behavior between them, as can be seen in Figure 1, at the anode portion of the graph can be seen a transition from active to passive in artificial saliva. None of the samples proved susceptible to pitting corrosion on its surface, the group presented a greater tendency to pitting corrosion was the TO 200°C. The potential for pitting corrosion is greater in alloys thermo oxidized when compared to the control group. It is also observed in Figure 1 the passivation of surfaces in all groups in the cyclic polarization curve.

Figure 1: Ciclyc polarization curves

Source: Author's research (2014)

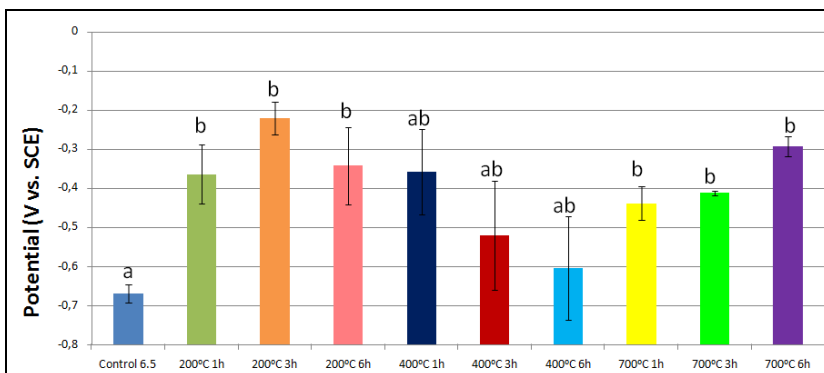
According to the cyclic polarization curves the electrochemical parameters has been obtained the E_{corr} , I_{corr} and I_{pass} , as shown in Table 2. E_{corr} is corrosion potential of the alloy Ti-6Al-4V and I_{corr} and I_{pass} represent the corrosion rate of alloy Ti-6Al-4V. Than more positive the value of E_{corr} , less tendency to be corrode the material, which noblest material characteristics. To I_{corr} and I_{pass} , the higher value, the higher the corrosion rate on materials. To analyze the results of E_{corr} , I_{corr} and I_{pass} to the control and between test groups, the Dunnett's test ($P < 0.05$) was used.

Tabela 2: Potentiodynamic data

	Samples	Ecorr (mV vs	Icorr (A/cm ²)	Ipass (A/cm ²)
pH 6.5	Control	-670	1,61 E-08	1,35E-05
	200°C 1h	-365	1,31E-08	6,15E-08
	200°C 3h	-221	1,31E-08	1,42E-07
	200°C 6h	-343	1,87E-08	1,76E-07
	400°C 1h	-359	2,92E-08	2,32E-07
	400°C 3h	-521	7,48E-08	4,92E-07
	400°C 6h	-604	5,76E-08	5,58E-07
	700°C 1h	-439	4,01E-07	3,33E-06
	700°C 3h	-413	7,04E-07	7,16E-06
	700°C 6h	-294	2,89E-07	4,16E-06
pH 3.0	Control	-238	1,56E-07	1,47E-05
	200°C 1h	-138	2,38E-08	8,41E-07
	200°C 3h	-111	2,06E-08	1,86E-07
	200°C 6h	-52	2,44E-08	2,45E-07
	400°C 1h	-34	5,84E-08	1,40E-06
	400°C 3h	-112	4,84E-08	9,70E-07
	400°C 6h	-77	4,60E-08	4,30E-07
	700°C 1h	-285	4,06E-07	5,13E-06
	700°C 3h	-242	4,49E-07	5,23E-06
	700°C 6h	-282	7,59E-07	1,10E-05

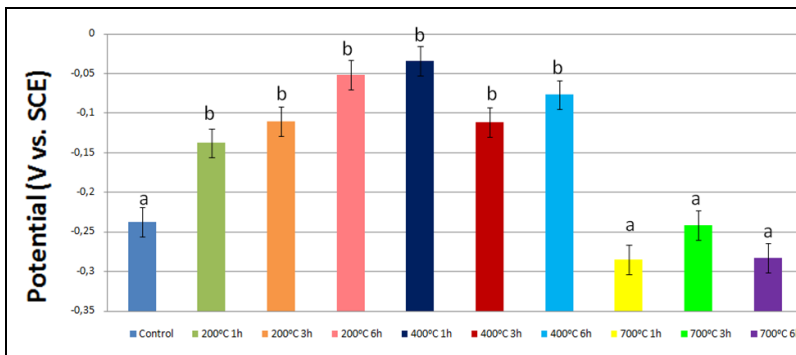
Source: Author's research (2014)

The results at pH 6.5 (basic) Ecorr (Figure 2) showed improvement in the properties of the TO treated surfaces, as the values are more noble for the test group compared to the untreated alloy (control). Therefore, the group treated by TO exhibits more positive and significant results compared to the control group ($p < 0.05$).

Figure 2: Corrosion tendency –E_{corr} at pH 6.5

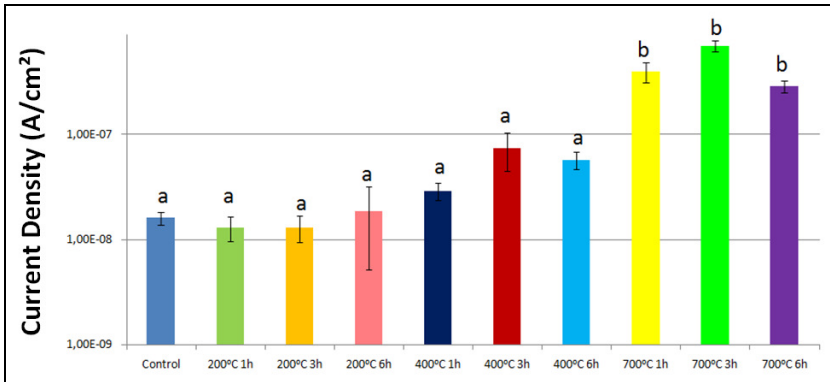
Source: Author's research (2014)

The group TO at 400 ° C for 3 and 6 hours present better values compared to the test group, but no significant difference was detected ($p > 0.05$). At pH 3.0 (acid), Figure 3, there is the same tendency for TO alloys being less prone to corrosion, except the TO group at 700°C which is more prone to corrosion compared to the control group ($p < 0.05$).

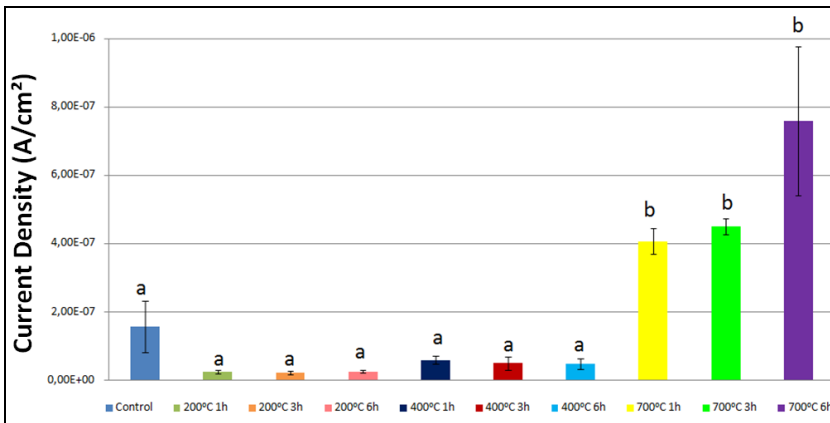
Figure 3. Corrosion tendency –E_{corr} at pH 3.0

Source: Author's research (2014)

To I_{corr}, it was observed the corrosion current on the alloy, the group TO 700°C at all temperatures had higher corrosion rate compared with the control group at both pH values (3.0 and 6.5) ($p < 0, 05$) as it is showed at Figure 4a e 4b.

Figure 4a: Corrosion current density (I_{corr}) at pH 6.5

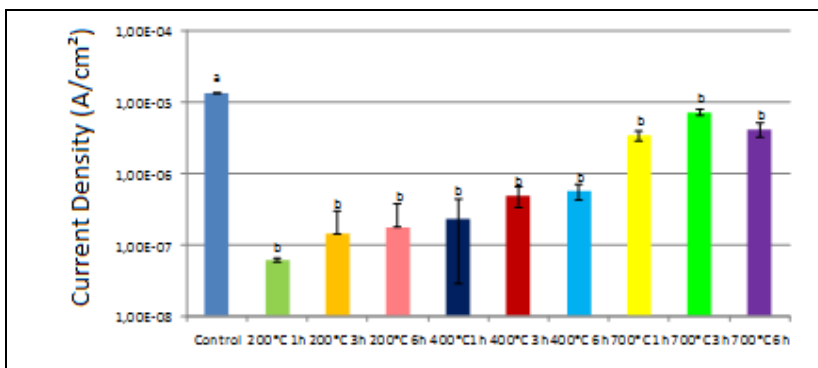
Source: Author's research (2014)

Figure 4b: Corrosion current density (I_{corr}) at pH 3.0

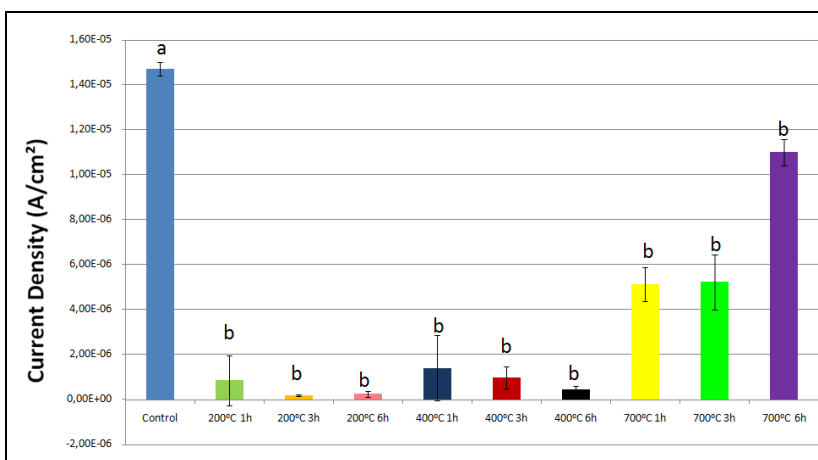
Source: Author's research (2014)

At basic pH the TO group at 200°C for 1, 3 and 6 h and 400°C for 1, 3 and 6h showed better results than the control group, but no significant difference was observed ($p > 0.05$).

When the same evaluation was performed at acidic pH, the I_{corr} for the TO group at 400°C for 1 and 3 hours showed no differences compared to control ($p > 0.05$), but the TO 200°C at 1, 3 and 6h and also 400 °C for 6h had smaller corrosion rate at the same analysis ($p < 0.05$). The I_{pass} for all groups treated by TO showed better results to the control group in both pHs 3.0 and 6.5 ($p < 0.05$), showing its superiority in the ability of passivation in corrosion process, Figure 5a e 5b.

Figure 5a: Passivation current density (I_{pass}) at pH 6.5

Source: Author's research (2014)

Figure 5b: Passivation current density (I_{pass}) at pH 3.0

Source: Author's research (2014)

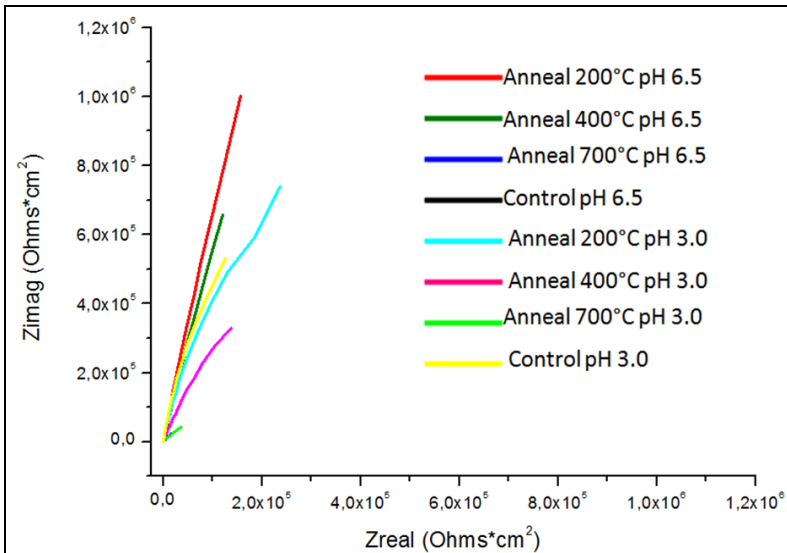
At the comparison between TO groups at pH 6.5, the groups TO 200°C for 1, 3 & 6 h and 400°C for 1, 3 & 6 h showed similar results ($p < 0.05$). The TO group at 700°C was less effective to the others groups, the TO group at 700°C for 3 h showed the largest value (worst outcome) compared between the TO groups. In comparing the TO groups at pH 3.0, the same trend was found as shown in pH 6.5. Therefore, for I_{pass} the groups at 200°C for 1, 3 & 6 h and 400°C for 1, 3 & 6 h showed better results ($p < 0.05$), however there was no statistical difference between them ($p > 0.05$). At acid pH, the TO group at 700°C showed

lower results compared to all groups, the group TO at 700°C for 6h showed the highest value (worst) for I_{pass} ($p < 0,05$). In a descriptive comparative analysis was observed in acidic pH, the formation of the passivation occurs later.

Impedance measurements - EIS

The Nyquist (Figure 6) and Bode plots (Figure 7) provide variations of the impedance as a function of frequency of the electrochemical double layer formed at the interface between the solution and the Ti-6Al-4V alloy during the corrosion process (corrosion kinetics). The Nyquist plot is the electrochemical resistance of the sample surface. At acidic pH the Nyquist plot showed low corrosion resistance, by decreasing the diameter of the semicircle on curve of the capacitor. It was observed for all groups, in low pH, the corrosion rate was higher. The TO group at 200°C and 400°C achieved the best results for the Nyquist in acid pH and basic pH. An interesting factor observed is the result of the samples TO 200°C at acidic pH, showed similar results compared to the control group in basic pH. What indicates the protective capacity of the layer formed on the TO surface.

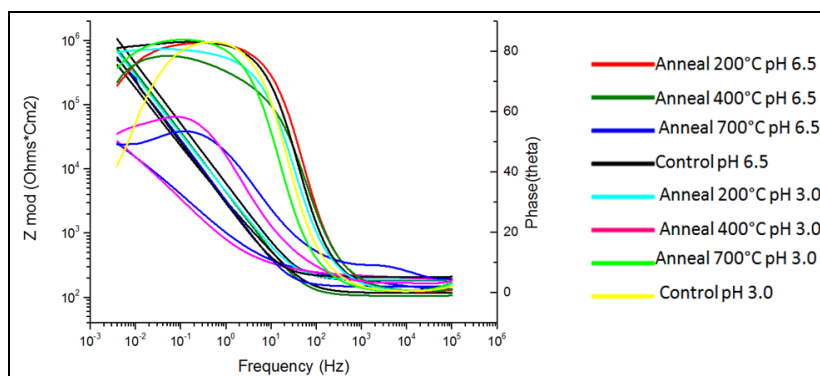
Figure 6: Nyquist from EIS recorded for Ti-6Al-4V alloy treated and untreated in artificial saliva with different pH



Source: Author's research (2014)

In the Bode plot it was observed two time constants, a low constant for the TO group at 700°C and a different constant for all the others group. This feature evidences the formation of a non-uniform surface layer on the group TO at 700°C. At the groups TO at 200°C & 400°C, the graph is constant and uniform, the layer formed on the surface TO at those temperature is homogeneous, consistent and resistant against corrosion. When applied a high-frequency the impedance and phase angle shows the lowest angle value. At low frequency impedance tended to stabilize, at the analysis of phase angle in acidic pH the group TO at 700°C exhibited the lowest values, which is a characteristic of a poor corrosion resistance.

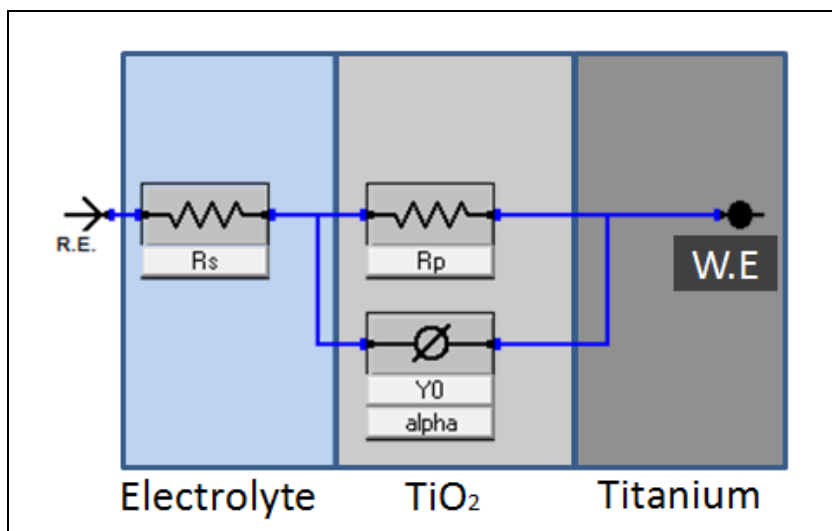
Figure 7: Bode plots from EIS recorded for Ti-6Al-4V alloy treated and untreated in artificial saliva with different pH



Source: Author's research (2014)

The impedance values for the untreated alloy Ti-6Al-4V were obtained using a simple circuit Randles (Figure 8), where R_s is the resistance of the solution, CPE_{film} is the capacitor of double layer at the working electrode and R_{film} resistance of the charge transfer at the passive layer.

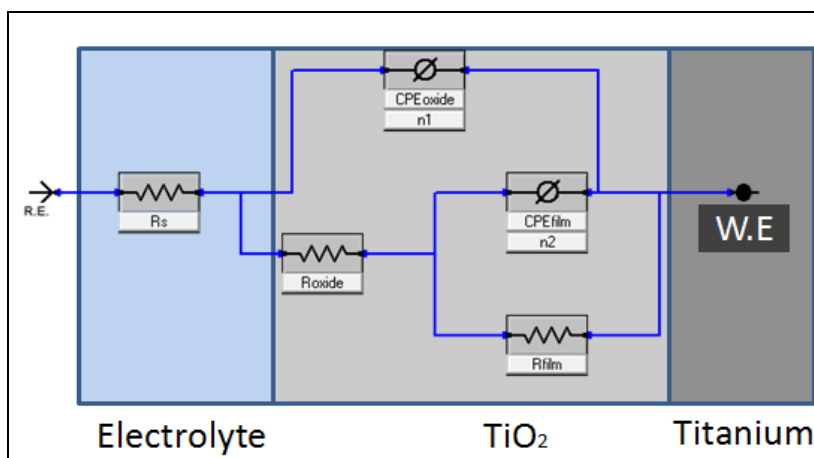
Figure 8: Simple Randle's circuit.



Source: Author's research (2014)

For analysis of the samples treated by thermal oxidation a modified circuit termination was used (Figure 9). A complex circuit with new units composed by CPEox and Rox was added to make the correct interpretation of electrochemical test.

Figure 9: Complex Randle's circuit



Source: Author's research (2014)

These new units revealed the existence of two time constants to control the corrosion mechanism. Because the surface layer imperfections, it was used a constant phase element (CPE) as an alternative to create an ideal capacitance element. The impedance data were compared to an ideal capacitor model, fitting line analysis by chi-square error (<0.001).

The EIS results are shown in Table 3. Where a low value for the capacitor (CPEox & CPEfilm) and a high value for the resistor (Rox & Rfilm) indicate greater corrosion resistance, Figure 10 and 11.

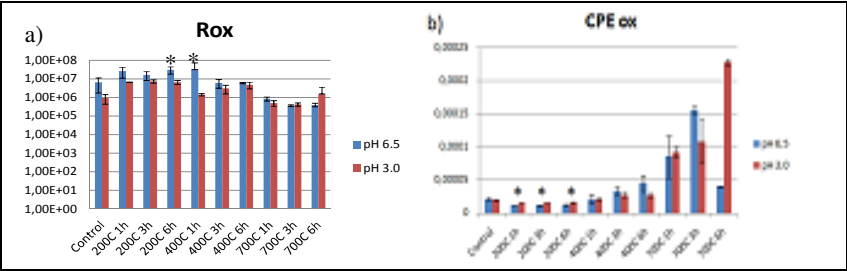
Table 3: Results from EIS.

	Sample	Rs(Ohms)	CPEox	n1	Rox	CPEfilm	n2	Rfilm	X ²
pH 6.5	control	504	-	-	-	2,14E-05	0,93	6,46E+06	5,40E-04
	200°C 1h	511	1,04E-05	0,94	8,24E+02	1,59E-06	0,79	2,57E+07	2,86E-04
	200°C 3h	489	1,06E-05	0,93	1,52E+03	1,14E-06	0,79	1,61E+07	1,77E-04
	200°C 6h	507	1,06E-05	0,93	7,46E+02	5,34E-06	0,67	3,09E+07	2,26E-04
	400°C 1h	503	1,62E-05	0,9	4,75E+05	5,34E-06	0,83	3,09E+07	2,90E-04
	400°C 3h	471	2,28E-05	0,81	4,22E+04	1,12E-05	0,81	5,97E+06	3,74E-04
	400°C 6h	476	3,02E-05	0,78	3,90E+04	1,51E-05	0,89	5,82E+06	6,22E-04
	700°C 1h	504	2,97E-05	0,61	1,04E+03	5,61E-05	0,65	8,45E+05	6,14E-04
	700°C 3h	504	3,58E-05	0,63	2,02E+02	1,21E-04	0,7	3,60E+05	8,77E-04
	700°C 6h	558	9,87E-06	0,6	1,07E+03	3,09E-05	0,71	3,92E+05	9,97E-04
pH 3.0	control	377	-	-	-	2,03E-05	0,94	9,28E+05	2,86E-03
	200°C 1h	272	1,56E-05	0,93	1,48E+04	4,19E-09	0,90	6,47E+06	2,04E-04
	200°C 3h	331	1,35E-05	0,93	8,65E+02	2,38E-06	0,92	7,33E+06	1,46E-04
	200°C 6h	291	1,49E-05	0,93	1,11E+03	1,19E-06	0,92	6,55E+06	1,52E-04
	400°C 1h	306	2,00E-05	0,9	6,38E+03	1,12E-06	0,95	1,37E+06	4,78E-04
	400°C 3h	313	2,21E-05	0,86	2,83E+04	5,64E-06	0,87	3,02E+06	4,43E-04
	400°C 6h	309	2,10E-05	0,87	1,20E+04	6,37E-06	0,9	4,65E+06	2,31E-04
	700°C 1h	313	1,30E-05	0,65	4,07E+02	7,96E-05	0,57	4,92E+05	5,30E-04
	700°C 3h	329	2,70E-05	0,55	4,04E+02	8,20E-05	0,69	4,18E+05	5,59E-04
	700°C 6h	300	5,60E-05	0,47	3,04E+02	1,72E-04	0,68	1,51E+06	5,37E-04

Source: Author's research (2014)

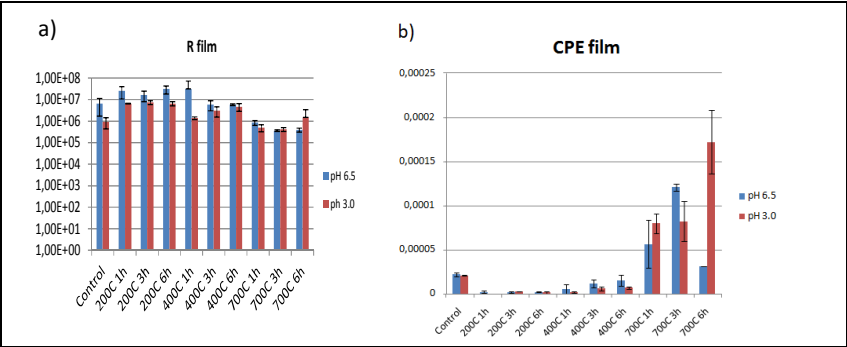
The data shows that the TO group at 700 ° C showed the worst results in both pHs, which means poor corrosion resistance ($P < 0.05$). The acidic pH increases the corrosion of Ti-6Al-4V alloy and TO group, but only a few samples showed significant differences ($p > 0.05$).

Figure 10. Polarization Resistance (a) and Capacitance (b) for native oxide layer. * Best results



Source: Author's research (2014)

Figure 11: Polarization Resistance (a) and Capacitance (b)for oxide film. * Best results



Source: Author's research (2014)

Surface characterization

The surface analysis of samples was conducted by microscope white-light-interferometry as shown in Table 4. It is visible a differences in the roughness of the samples TO at 700°C compared to the others sample's groups ($p < 0.05$).

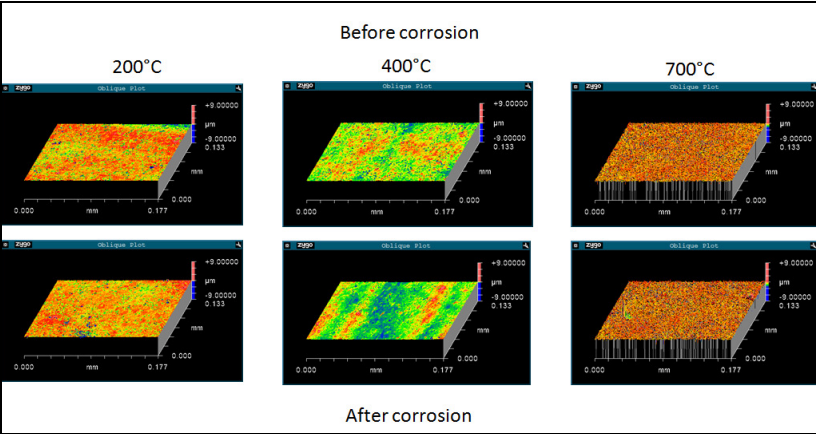
Table 4: Mean value for surface roughness (RMS and Ra) in nm as a function of corrosion process in different pHs.

	Sample	Rms pré/nm		Rms pós/nm		Ra pré/nm		Ra pós/nm	
		média	Des. pad.	média	Des. pad.	média	Des. pad.	média	Des. pad.
pH 6.5	control	12,969	4,513	18,722	7,132	9,093	2,492	12,7296	4,313
	200°C 1h	24,586	3,245	24,99	5,221	18,467	2,282	19,208	4,178
	200°C 3h	24,786	8,387	22,032	5,241	16,007	2,549	16,891	4,151
	200°C 6h	28,36	3,188	36,89	7,524	19,462	2,376	26,143	7,306
	400°C 1h	28,723	5,917	31,544	8,688	21,376	5,088	23,517	5,551
	400°C 3h	27,42	7,732	33,085	6,153	17,804	2,852	25,454	4,702
	400°C 6h	30,617	4,178	30,123	7,254	21,642	2,183	23,291	6,287
	700°C 1h	229,369	35,536	234,236	31,287	101,072	12,11	107,656	11,790
	700°C 3h	250,883	20,641	253,827	18,497	160,492	11,316	170,325	13,205
	700°C 6h	310,326	30,861	332,627	30,619	198,303	12,908	211,597	10,707
pH 3.0	control	12,969	4,513	17,385	3,646	9,093	2,492	12,651	2,994
	200°C 1h	28,62	5,003	30,767	5,322	19,49	3,003	22,319	3,161
	200°C 3h	32,051	18,936	28,486	11,879	18,847	2,176	18,987	2,049
	200°C 6h	26,322	3,782	25,566	4,289	17,882	2,098	17,494	1,965
	400°C 1h	27,410	2,394	31,258	5,788	20,092	2,230	23,343	4,953
	400°C 3h	29,891	5,923	31,581	3,891	21,315	3,368	24,557	3,407
	400°C 6h	27,257	5,139	28,244	3,521	18,285	2,438	20,029	2,229
	700°C 1h	206,946	26,316	199,283	18,498	97,837	7,8	96,794	6,296
	700°C 3h	265,242	69,022	262,466	82,490	134,048	31,070	135,457	34,718
	700°C 6h	531,996	119,896	617,884	120,617	288,620	55,378	339,686	65,041

Source: Author's research (2014)

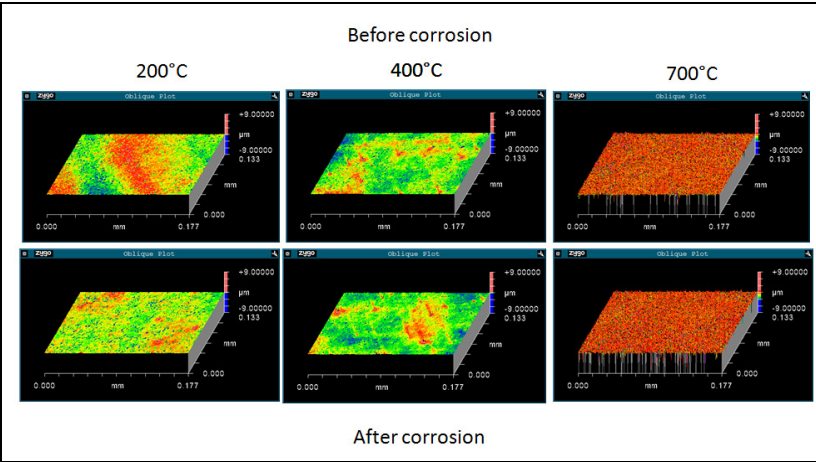
However, no difference in surface roughness between samples before and after the corrosion ($p > 0.05$) was seen (Figure 12a, 12b and 13a, 13b). The frequency applied to the electrochemical test did not implied any change on the surface roughness. The sample characterization on the TO 700 ° C presented a layer rougher than the others samples and it color was dark gray, the other samples showed a change in its color, but it was not impossible to notice the difference in roughness between them.

Figure 12a: Images of WLS for samples at pH 6.5.



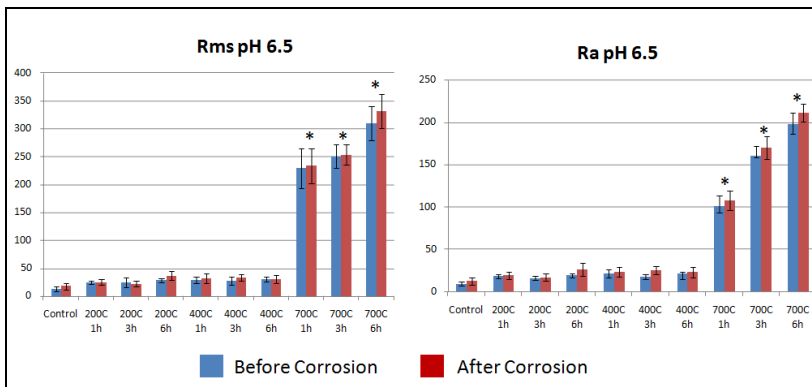
Source: Author's research (2014)

Figure 12b: Images of WLS for samples at pH 3.0.



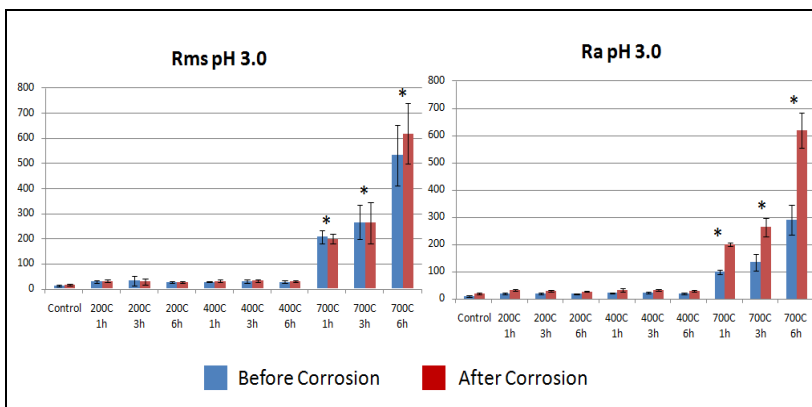
Source: Author's research (2014)

Figure 13a. Surface roughness (RMS and Ra) (in nm) as a function of corrosion process in artificial saliva at pH 6.5.



Source: Author's research (2014)

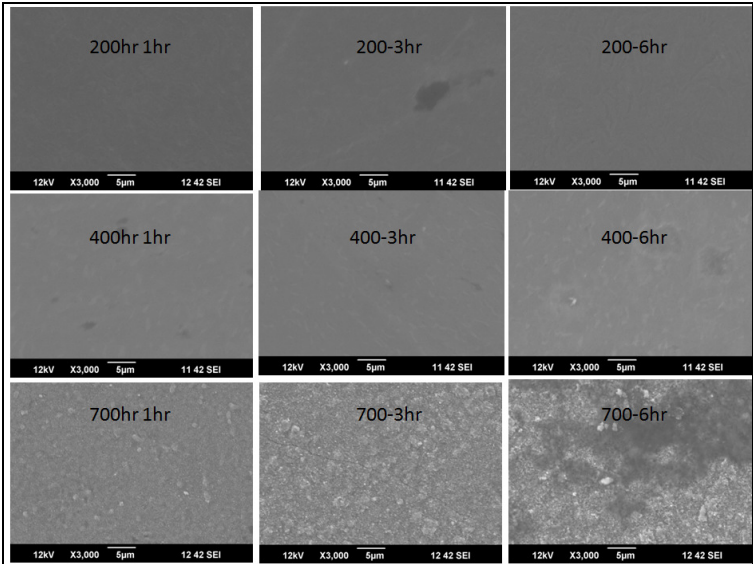
Figure 13b. Surface roughness (RMS and Ra) (in nm) as a function of corrosion process in artificial saliva at pH 3.0.



Source: Author's research (2014)

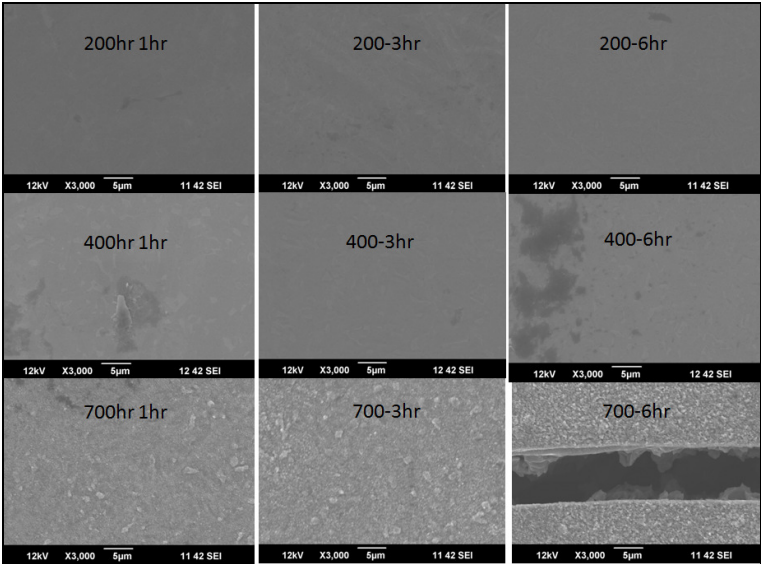
By means of SEM images the difference in the surface roughness was clear to see, but after exposure to acid pH, it was possible to visualize cracks on the TiO₂ layer (Figure 14). No pitting corrosion was observed in the after potentiodynamic test.

Figure 14a: SEM Images at pH 6.5.



Source: Author's research (2014)

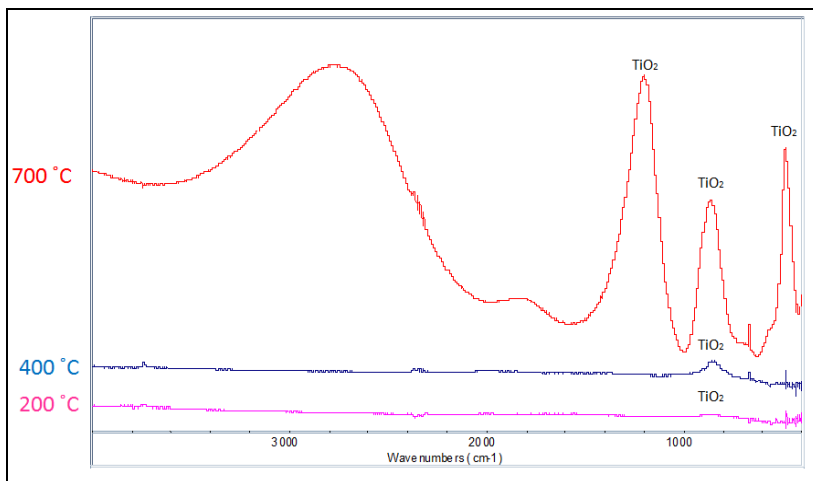
Figure 14b. SEM Images at pH 3.0.



Source: Author's research (2014)

Infrared spectroscopy (FTIR) shows the evolution of the increase of the TiO₂ layer by thermo oxidation. In addition, as the temperature rises in the process of TO the TiO₂ layer increases (Figure 15).

Figure 15: Representative FTIR spectra for thermal oxidation



DISCUSSION

In this study the thermal oxidation treatment was performed on the Ti-6Al-4V alloy surface to increase the TiO₂ layer and improves the corrosion resistance. For analysis of this treatment the electrochemical impedance test was used. This test was also used in other studies^{6,16,17,18} based on the effectiveness of EIS for corrosion testing of titanium and its alloys.

According to the results of this study revealed the corrosion process on the Ti-6Al-4V alloy and TO groups is higher in artificial saliva at acidic pH. The study hypothesis that titanium alloy (Ti-6Al-4V) treated by thermal oxidation exhibits better corrosion resistance compared to untreated titanium alloy (Ti-6Al-4V) were accepted. The treatment on the surface positively affected the electrochemical stability of the Ti-6Al-4V alloy with a higher tendency toward corrosion.

The acidic environment increase the exchange of ions between artificial saliva and Ti-6Al-4V alloy treated or untreated, decreasing the corrosion resistance, as can be evidenced in the results of capacitor (CPEfilm & CPEox) and resistor (Rfilm & Rox), respectively. Therefore, the protectiveness of TiO₂ layer is lower in acidic pH¹⁹, a

factor that leads to corrosion increased at pH 3. Barão⁶ and Souza¹⁹ also found low corrosion resistance in acid pH to titanium (Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al- 4V) e (cp-Ti e Ti-6Al- 4V) respectively, the first test in Ringer's solution and the second in artificial saliva.

For this study the corrosion analysis showed a significant improvement of the treated groups by TO compare to the control group. Ashrafizadeh and Ashrafizadeh²⁰ and Barranco²¹ were also observed the same trend in corrosion resistance at Ti-6Al-4V alloy TO tested in sodium chloride (NaCl) 0.9% and Ti-6Al-4V alloy with surface treatment by sandblasting associated with TO in moist environment respectively. These authors reported improvement in corrosion resistance on the TO surface, those results corroborate to the obtained at this study.

The higher corrosion on the samples TO tested increases as the treatment temperature increases as the can be seen in I_{pass} and I_{corr} values in Table 2. This phenomenon can be explained by the characteristic created during the augmentation of the TiO_2 layer, this factor is usually associated to the possibility of this layer be affected by cracks during the TO process and by increasing the surface area. At Kumar^{11,22} studies have found that increasing the thickness of the TiO_2 layer is not a key factor in increasing the corrosion resistance. This fact can be explained due to some irregularities and the porosity of TiO_2 layer and also by the formation of the diffused area which is formed just at the interface between the titanium and the protective layer.

Titanium alloys exhibit active electrochemical characteristics, when exposed to oxygen, it forms a protective TiO_2 layer on its surface which protects the metallic substrate from the corrosive action²³. Certain factors may contribute to the corrosion of these alloys, such as acidic solutions, chemical changes and others^{24,25}. During the corrosion process the electrons present in saliva suffer electrochemical exchange with metallic ions from the Ti surface. The treatment of TO increase the TiO_2 layer and this contribute to reduce the switching between these particles during the corrosion process. This layer can be damaged in an acid medium as reported at this study. Such evidence has also been reported by⁶ that observed higher corrosion on titanium in acidic artificial saliva. The occurrence of high corrosion in low pH can be explain by the data obtained in this study using cyclic potentiodynamic polarization and impedance curve.

The results of Nyquist and Bode plot suggest that the TiO_2 layer is less effective in protecting against corrosion in acidic pH, leading to a decrease of the resistor and capacitor increasing in the value²⁶. In this

study it was not possible to prove this evidence, there was no significant difference between the results of impedance to basic pH and acid pH. This result can be explained by the protection that occurs on the surface of the alloys after TO, improving their properties and making it more resistant to corrosion.

In infrared spectroscopy (FTIR) shows the evolution of the increase of the TiO₂ layer by thermo oxidation (Figure 8). As the temperature rises in the process of TO the TiO₂ layer increases as well. Those findings were also reported by^{11,20,22} by X-ray diffraction (XRD).

CONCLUSION

The thermal oxidation treatment increases the TiO₂ layer as the temperature applied to the Ti-6Al-4V alloy increases. For potentiodynamic polarization tests and the impedance the TO groups at 200°C and 400°C showed better corrosion resistance in basic and acid pHs.

For the TO treatment the time constant does not substantially affect the results of corrosion, indicating that the most relevant factor is the temperature of the treatment. The surface roughness was stable after corrosion on both pHs.

The present study was performed only electrochemical evaluation without considering masticatory force and occlusal aspects. In further studies it would be interesting to evaluate such behaviors and increase the temperature and duration of treatment by heat oxidation in Ti-6Al-4V.

REFERENCE

- 1 Nikolopoulou F. Saliva and dental implants. *Implant Dent* 2006; 15:372-376.
- 2 Vieira AC, Ribeiro AR, Rocha LA, Celis JP. Influence of pH and corrosion inhibitors on the tribocorrosion of titanium in artificial saliva. *Wear*. 2006; 261:994-1001.
- 3 Correa CB, Pires JR, Fernandes-Filho RB, Sartori R, Vaz LG. Fatigue and fluoride corrosion on *Streptococcus mutans* adherence to titanium based implant/component surfaces. *J Prosthodont* 2009; 18:382-387.
- 4 Joska L, Fojt J, Hradilova M, Hnilica F, Cvrcek L. Corrosion behavior of TiN and ZrN in the environment containing fluoride ions. *Biomed Mater*. 2010; 5:054108.

- 5 Nakagawa M, Matsuya S, Udoh K. Effects of fluoride and dissolved oxygen concentrations on the corrosion behavior of pure titanium, and titanium alloys. *Dental Materials Journal*. 2002; 21: 83-92.
- 6 Barão VAR, Mathew MT, Assunção WG, Yuan JC-C, Wimmer MA, Sukotjo C. Stability of cp-Ti and Ti-6Al-4V alloy for dental implants as a function of saliva pH an electrochemical study. *Clin. Oral Impl. Res.* 2012; 23:1055-1062.
- 7 Murrell S, Marshall TA, Moynihan PJ, Qian F, Wefel JS. Comparison of in vitro erosion potentials between beverages available in the United Kingdom and the United States. *Journal of Dentistry*. 2010; 38:284-289.
- 8 Dong YM, Pearce EI, Yue L, Larsen MJ, Gao XL, Wang JD. Plaque pH and associated parameters in relation to caries. *Caries Research*. 1999; 33:428-436.
- 9 Gregory-Head BL, Curtis DA, Kim L, Cello J. Evaluation of dental erosion in patients with gastroesophageal reflux disease. *The Journal of Prosthetic Dentistry*. 2000; 83:675-680.
- 10 Denaro V, Papapietro N, Sgambato A, Barnaba SA, Ruzzini L, Paola BD, Rettino A, Cittadini A. Periprosthetic electrochemical corrosion of titanium and titanium-based alloys as a cause of spinal fusion failure. *Spine (Phila Pa 1976)*. 2008; 33:8-13.
- 11 Jamesh M, Narayanan TSNS, Chu PK. Thermal oxidation of titanium: Evaluation of corrosion resistance as a function of cooling rate. *Materials Chemistry and Physics* 2013;138 565e572.
- 12 Lee YJ, Cui DZ, Jeon HR, Chung HJ, Park YJ, Kim OS, Kim YJ. Surface characteristics of thermally treated titanium surfaces. *J Periodontal Implant Sci*. 2012; 42(3):81-7.
- 13 Garcia-Alonso MC, Saldana L, Valles G, Gonzalez-Garrasco JL, Gonzalez-Cabrero J, Martinez ME, Gil-Garay E, Munuera L. In vitro corrosion behaviour and osteoblast response of thermally oxidised Ti6Al4V alloy. *Biomaterials* 2003;24 (1):19-26.
- 14 Lim YJ, Oshida Y, Andres CJ, Barco MT. Surface characterizations of variously treated titanium materials. *Int J Oral Maxillofac Implants* 2001;16:333-42.
- 15 Machado AA, Conceição AR. Sistema de análise estatística para Windows. WinStat. UFPel, Versão 2.0. 2003
- 16 Maurer, AM, Brown SA, Payer JH, Merritt K, Kawalec JS. Reduction of fretting corrosion of Ti-6Al-4V by various surface treatments. *Journal of Orthopaedic Research* 1993;11: 865–873.

- 17 Narayanan R, Mukherjee P, Seshadri SK. Synthesis, corrosion and wear of anodic oxide coatings on Ti-6Al-4V. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 2007;18: 779–786.
- 18 Faverani LP, Assunção WG, de Carvalho PSP, Yuan JC-C, Sukotjo C, Mathew TM, Barão VA. Effects of Dextrose and Lipopolysaccharide on the Corrosion Behavior of a Ti-6Al-4V Alloy with a Smooth Surface or Treated with Double-Acid-Etching. *PLoS ONE* 2014;9(3): e93377.
- 19 Souza ME, Lima L, Lima CR, Zavaglia CA, Freire CM. Effects of pH on the electrochemical behaviour of titanium alloys for implant applications. *Journal of Materials Science. Materials in Medicine* 2009; 20:549-552.
- 20 Ashrafizadeh A, Ashrafizadeh F. Structural features and corrosion analysis of thermally oxidized titanium. *Journal of Alloys and Compounds* 2009; 480:849-852.
- 21 Barranco V, Onofre E, Escudero ML, García-Alonso MC. Characterization of roughness and pitting corrosion of surfaces modified by blasting and thermal oxidation *Surface & Coatings Technology* 2010; 204:3783-3793.
- 22 Kumar S, Narayanan STSN, Raman SGS, Seshadri SK. Thermal oxidation of Ti6Al4V alloy: Microstructural and electrochemical Characterization. *Materials Chemistry and Physics*. 2010; 119: 337-346.
- 23 Huang, H.H. Effect of fluoride and albumin concentration on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy. *Biomaterials*. 2003; 24: 275-282.
- 24 Zhang BB, Wang BL, Zheng YF. Corrosion behavior of Ti–5Ag alloy with and without thermal oxidation in artificial saliva solution. *Dental Materials*. 2011; 27:214-220.
- 25 Yu W-q, Qiu J, Zhang F-q. In vitro corrosion study of different TiO₂ nanotube layers on titanium in solution with serum proteins *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* . 2011; 84:400-405.
- 26 Li JB, Zuo JE. Influences of temperature and pH value on the corrosion behaviors of x80 pipeline steel in carbonate/bicarbonate buffer solution. *Chinese Journal of Chemistry*. 2008; 26:1799-1805.

CAPÍTULO III REFERÊNCIAS

- ASHRAFIZADEH, A.; ASHRAFIZADEH, F. Structural features and corrosion analysis of thermally oxidized titanium. **Journal of Alloys and Compounds.**, v. 480, p. 849–852; 2009.
- BORGIOLO, F.; GALVANETTO, E.; LOZELLI, F.; PRADELLI, G. Improvement of wear resistance of Ti–6Al–4V alloy by means of thermal oxidation. **Mater. Lett.**, v. 59, p. 2159-2162; 2005.
- BROWN, S. A.; HUGHES, P. J.; MERRIT, K. In vitro studies of fretting corrosion of orthopaedic materials. **J. Orthop. Res.**, v. 6, p. 572-579; 1998.
- CORREA, C. B.; PIRES, J. R.; FERNANDES-FILHO, R. B.; SARTORI, R.; VAZ, L. G. Fatigue and fluoride corrosion on *Streptococcus mutans* adherence to titanium based implant/component surfaces. **J Prosthodont.**, v. 18, p. 382-387; 2009.
- DONG, H.; BELL, T. Enhanced wear resistance of titanium surfaces by a new thermal oxidation treatment. **Wear.**, v. 238, p. 131-137; 2000.
- EBRAHIMI, A. R.; ZAREI, F.; KHOSROSHAHI, R. A. Effect of thermal oxidation process on fatigue behavior of Ti-4Al-2V alloy. **Surf. Coat. Technol.**, v. 203, p.199-203; 2008.
- GARCIA-ALONSO, M. C.; SALDANA, L.; VALLES, G.; GONZALEZ-GARRASCO, J. L.; GONZALEZ-CABRERO, J.; MARTINEZ, M. E.; GIL-GARAY, E.; MUNUERA, L. In vitro corrosion behaviour and osteoblast response of thermally oxidised Ti6Al4V alloy. **Biomaterials.**, v.24, n. 1, p. 19-26; 2003.
- GÜLERYÜZ, H.; CIMENOGLÜ, H. Surface modification of a Ti–6Al–4V alloy by thermal oxidation. **Surf. Coat. Technol.**, v. 192, p. 164-170; 2005.
- HOEPPNER, D. W.; CHANDRASEKARAN, V. Fretting in orthopaedic implants: A review. **Wear.**, v. 173, p. 189-197; 1994.
- HUANG, H. H. Effect of fluoride and albumin concentration on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy. **Biomaterials.**, v. 24, p. 275-282; 2003.
- JAMESH, M.; NARAYANAN, T. S. N. S.; CHU, P. K. Thermal oxidation of titanium: Evaluation of corrosion resistance as a function of cooling rate. **Materials Chemistry and Physics.**, v. 138, p. 565-572; 2013.
- KRISHANA, D. S. R.; BRAMA, Y. L.; SUN, Y. Thick rutile layer on titanium for tribological applications. **Tribol.**, v. 40, p. 329-334; 2007.
- KUMAR, S.; NARAYANAN, S. T. S. N.; RAMAN, S. G. S.; SESHADRI, S. K. Thermal oxidation of Ti6Al4V alloy: Microstructural

and electrochemical Characterization. **Materials Chemistry and Physics**, v. 119, p. 337-346; 2010.

LEINENBACH, C.; EIFLER, D. Influence of oxidation treatment on fatigue and fatigue-induced damage of commercially pure titanium. **Acta Biomater.**, v. 5, p. 2810-2819; 2009.

LILLEY, P. A.; WALKER, P. S.; BLUNN, G. W. **Presented at transactions of the fourth world biomaterials congress**, Berlin, Germany., v. 24, n. 28, p. 227; April, 1992.

LONG, M.; RACK, H. J. Titanium alloys in total joint replacement a materials science perspective. **Biomaterials**, v. 19, p. 1621-1639; 1998.

MISHRA, A. K.; DAVIDSON, J. A.; POGGIE, R. A.; KOVACS, P.; FITZ GERALD, T. J. **Presented at the material and biological issues**. Phoenix, Arizona., v. 15, n. 16, p. 96-112; 1994.

MU, Y.; KOBAYASHI, T.; SUMITA, M.; YAMAMOTO, A.; HANAWA, T. Metal ion release from titanium with active oxygen species generated by rat macrophages in vitro. **J. Biomed. Mater. Res.**, v. 49, p. 238-243; 2000.

NIKOLOPOULOU, F. Saliva and dental implants. **Implant Dent.**, v. 15, p. 372-376; 2006.

OLMEDO, D. G.; PAPARELLA, M. L.; BRANDIZZI, D.; CABRINI, R. L. Reactive lesions of peri-implant mucosa associated with titanium dental implants: a report of 2 cases. **Int J Oral Maxillofac Surg.**, v. 39, p. 503-507; 2010.

RABBE, L. M.; RIEU, J.; LOPEZ, A.; COMBRADE, P. Fretting deterioration of orthopaedic implant materials: Search for solutions. **Clin. Mater.**, v. 15, p. 221-226; 1994.

THULL, R.; SCHALDACH, M. Advances in Artificial Hip and Knee Joint Technology. **Springer-Verlag**. Berlin. Heidelberg. New York. 1976.

ZHANG, Z. X.; DONG, H.; BELL, T.; XU, B. The effect of treatment condition on boost diffusion of thermally oxidised titanium alloy. **Alloys Compd.**, V. 431, P. 93-99; 2007.

CAPÍTULO IV APÊNDICES

APÊNCIDE A TABLES

Table 1: Ti-6Al-4V alloy composition

Composição (em %)								
Composition of Ti type 5	Ti	Al	V	C	Fe	O2	N2	H2
Ti 6Al 4V	89.62	6.1	4	0.004	0.16	0.106	0.008	0.0022

Source: Author's research (2014)

Table 2: Potentiodynamic data

	Samples	Ecorr (mV vs	Icorr (A/cm ²)	Ipass (A/cm ²)
pH 6.5	control	-670	1,61 E-08	1,35E-05
	200°C 1h	-365	1,31E-08	6,15E-08
	200°C 3h	-221	1,31E-08	1,42E-07
	200°C 6h	-343	1,87E-08	1,76E-07
	400°C 1h	-359	2,92E-08	2,32E-07
	400°C 3h	-521	7,48E-08	4,92E-07
	400°C 6h	-604	5,76E-08	5,58E-07
	700°C 1h	-439	4,01E-07	3,33E-06
	700°C 3h	-413	7,04E-07	7,16E-06
	700°C 6h	-294	2,89E-07	4,16E-06
pH 3.0	control	-238	1,56E-07	1,47E-05
	200°C 1h	-138	2,38E-08	8,41E-07
	200°C 3h	-111	2,06E-08	1,86E-07
	200°C 6h	-52	2,44E-08	2,45E-07
	400°C 1h	-34	5,84E-08	1,40E-06
	400°C 3h	-112	4,84E-08	9,70E-07
	400°C 6h	-77	4,60E-08	4,30E-07
	700°C 1h	-285	4,06E-07	5,13E-06
	700°C 3h	-242	4,49E-07	5,23E-06
	700°C 6h	-282	7,59E-07	1,10E-05

Source: Author's research (2014)

Table 3: Results from EIS.

	Sample	Rs(Ohms)	CPEox	n1	Ros	CPEfilm	n2	Rfilm	X ²
pH 6.5	control	504	-	-	-	2,14E-05	0,93	6,46E+06	5,40E-04
	200°C 1h	511	1,04E-05	0,94	8,24E+02	1,59E-0,6	0,79	2,57E+07	2,86E-04
	200°C 3h	489	1,06E-05	0,93	1,52E+03	1,14E-06	0,79	1,61E+07	1,77E-04
	200°C 6h	507	1,06E-05	0,93	7,46E+02	5,34E-06	0,67	3,09E+07	2,26E-04
	400°C 1h	503	1,62E-05	0,9	4,75E+05	5,34E-06	0,83	3,09E+07	2,90E-04
	400°C 3h	471	2,28E-05	0,81	4,22E+04	1,12E-05	0,81	5,97E+06	3,74E-04
	400°C 6h	476	3,02E-05	0,78	3,90E+04	1,51E-05	0,89	5,82E+06	6,22E-04
	700°C 1h	504	2,97E-05	0,61	1,04E+03	5,61E-05	0,65	8,45E+05	6,14E-04
	700°C 3h	504	3,58E-05	0,63	2,02E+02	1,21E-04	0,7	3,60E+05	8,77E-04
	700°C 6h	558	9,87E-06	0,6	1,07E+03	3,09E-05	0,71	3,92E+05	9,97E-04
pH 3.0	control	377	-	-	-	2,03E-05	0,94	9,28E+05	2,86E-03
	200°C 1h	272	1,56E-05	0,93	1,48E+04	4,19E-09	0,90	6,47E+06	2,04E-04
	200°C 3h	331	1,35E-05	0,93	8,65E+02	2,38E-06	0,92	7,33E+06	1,46E-04
	200°C 6h	291	1,49E-05	0,93	1,11E+03	1,19E-06	0,92	6,55E+06	1,52E-04
	400°C 1h	306	2,00E-05	0,9	6,38E+03	1,12E-06	0,95	1,37E+06	4,78E-04
	400°C 3h	313	2,21E-05	0,86	2,83E+04	5,64E-06	0,87	3,02E+06	4,43E-04
	400°C 6h	309	2,10E-05	0,87	1,20E+04	6,37E-06	0,9	4,65E+06	2,31E-04
	700°C 1h	313	1,30E-05	0,65	4,07E+02	7,96E-05	0,57	4,92E+05	5,30E-04
	700°C 3h	329	2,70E-05	0,55	4,04E+02	8,20E-05	0,69	4,18E+05	5,59E-04
	700°C 6h	300	5,60E-05	0,47	3,04E+02	1,72E-04	0,68	1,51E+06	5,37E-04

Source: Author's research (2014)

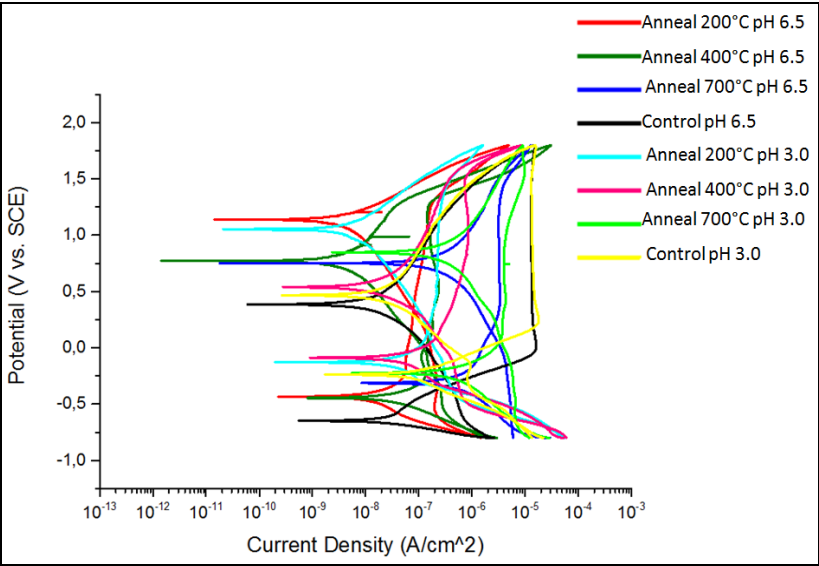
Table 4: Mean value for surface roughness (RMS and Ra) in nm as a function of corrosion process in different pHs.

	Sample	Rms pré/nm		Rms pós/nm		Ra pré/nm		Ra pós/nm	
		média	Des. pad.	média	Des. pad.	média	Des. pad.	média	Des. pad.
pH 6.5	control	12,969	4,513	18,722	7,132	9,093	2,492	12,7296	4,313
	200°C 1h	24,586	3,245	24,99	5,221	18,467	2,282	19,208	4,178
	200°C 3h	24,786	8,387	22,032	5,241	16,007	2,549	16,891	4,151
	200°C 6h	28,36	3,188	36,89	7,524	19,462	2,376	26,143	7,306
	400°C 1h	28,723	5,917	31,544	8,688	21,376	5,088	23,517	5,551
	400°C 3h	27,42	7,732	33,085	6,153	17,804	2,852	25,454	4,702
	400°C 6h	30,617	4,178	30,123	7,254	21,642	2,183	23,291	6,287
	700°C 1h	229,369	35,536	234,236	31,287	101,072	12,11	107,656	11,790
	700°C 3h	250,883	20,641	253,827	18,497	160,492	11,316	170,325	13,205
	700°C 6h	310,326	30,861	332,627	30,619	198,303	12,908	211,597	10,707
pH 3.0	control	12,969	4,513	17,385	3,646	9,093	2,492	12,651	2,994
	200°C 1h	28,62	5,003	30,767	5,322	19,49	3,003	22,319	3,161
	200°C 3h	32,051	18,936	28,486	11,879	18,847	2,176	18,987	2,049
	200°C 6h	26,322	3,782	25,566	4,289	17,882	2,098	17,494	1,965
	400°C 1h	27,410	2,394	31,258	5,788	20,092	2,230	23,343	4,953
	400°C 3h	29,891	5,923	31,581	3,891	21,315	3,368	24,557	3,407
	400°C 6h	27,257	5,139	28,244	3,521	18,285	2,438	20,029	2,229
	700°C 1h	206,946	26,316	199,283	18,498	97,837	7,8	96,794	6,296
	700°C 3h	265,242	69,022	262,466	82,490	134,048	31,070	135,457	34,718
	700°C 6h	531,996	119,896	617,884	120,617	288,620	55,378	339,686	65,041

Source: Author's research (2014)

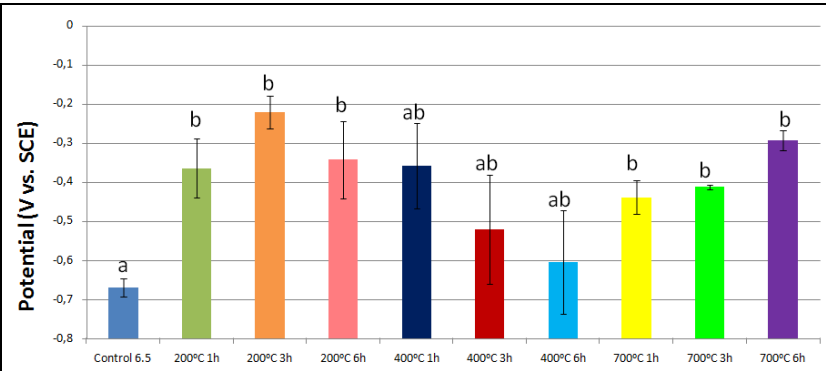
APÊNDICE B: FIGURE

Figure 1: Ciclyc polarization curves



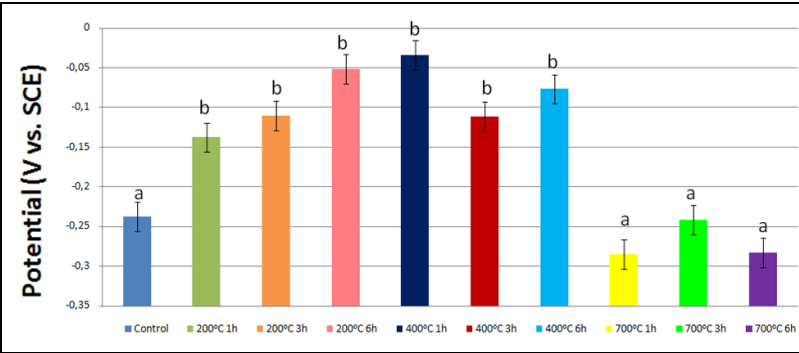
Source: Author's research (2014)

Figure 2: Corrosion tendency –E_{corr} at pH 6.5



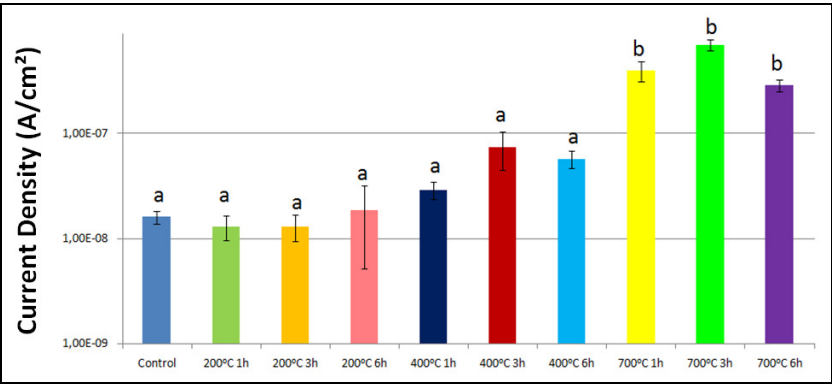
Source: Author's research (2014)

Figure 3: Corrosion tendency –Ecorr at pH 3.0



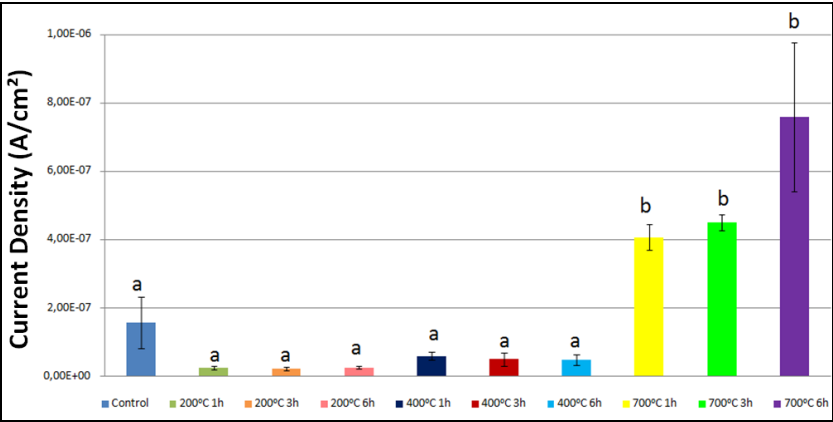
Source: Author's research (2014)

Figure 4a: Corrosion current density (Icorr) at pH 6.5



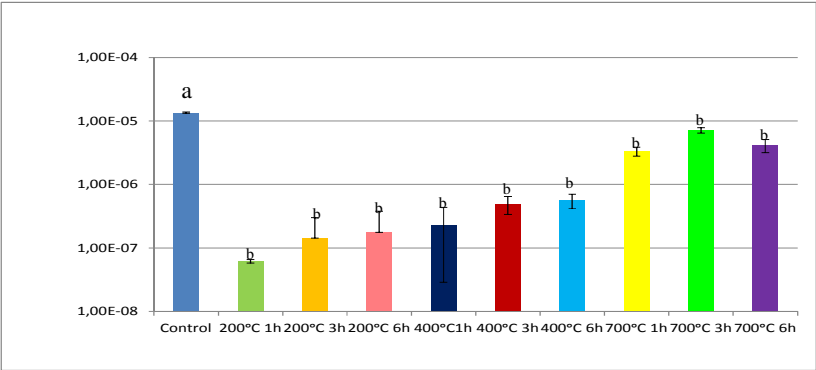
Source: Author's research (2014)

Figure 4b: Corrosion current density (I_{corr}) at pH 3.0



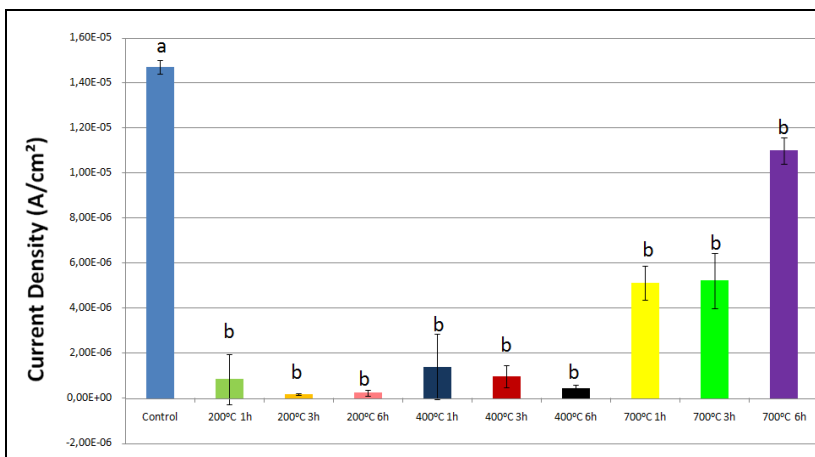
Source: Author's research (2014)

Figure 5a: Passivation current density (I_{pass}) at pH 6.5



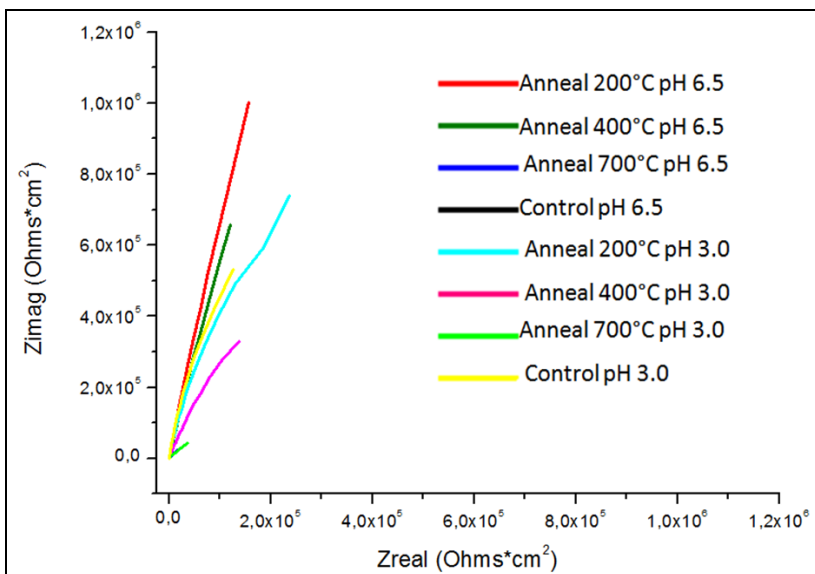
Source: Author's research (2014)

Figure 5b: Passivation current density (I_{pass}) at pH 3.0



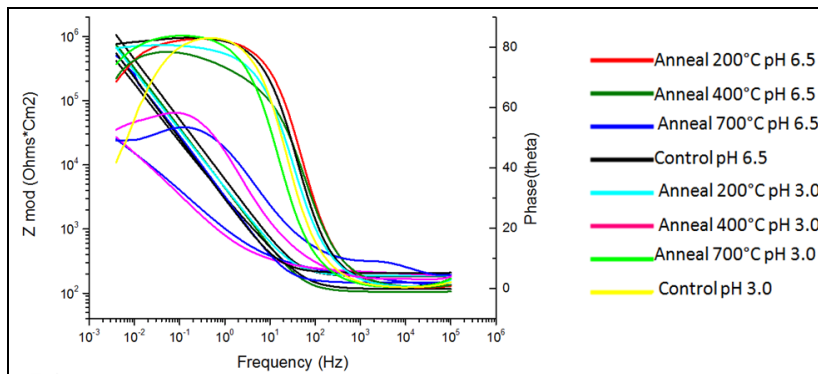
Source: Author's research (2014)

Figure 6: Nyquist from EIS recorded for Ti-6Al-4V alloy treated and untreated in artificial saliva with different pH



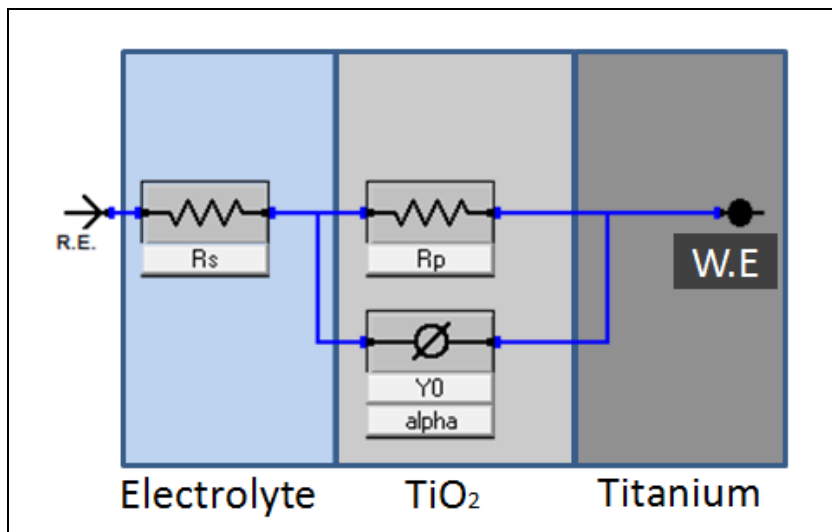
Source: Author's research (2014)

Figure 7: Bode plots from EIS recorded for Ti-6Al-4V alloy treated and untreated in artificial saliva with different pH



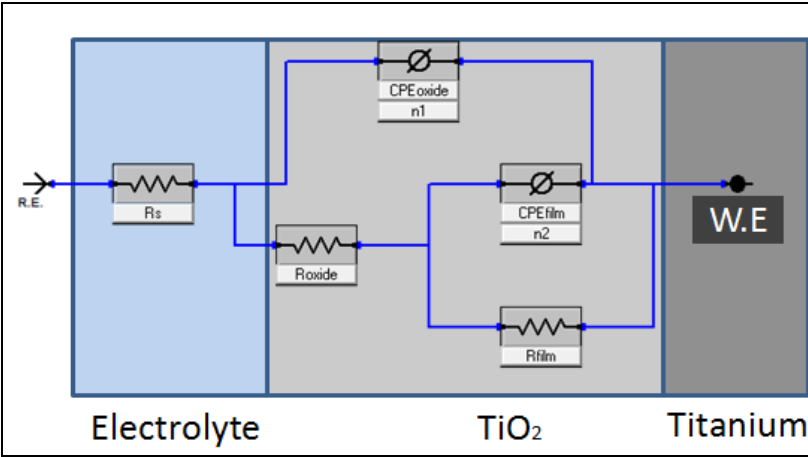
Source: Author's research (2014)

Figure 8: Simple Randle's circuit.



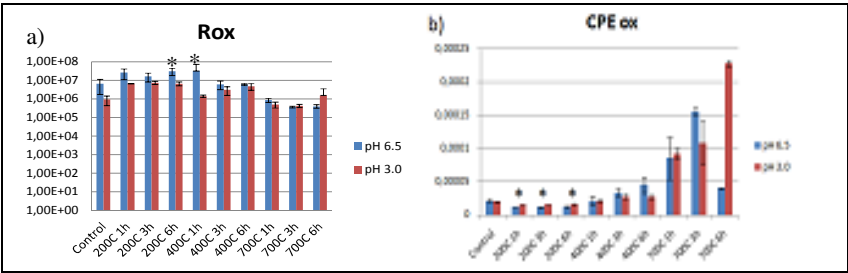
Source: Author's research (2014)

Figure 9: Complex Randle’s circuit



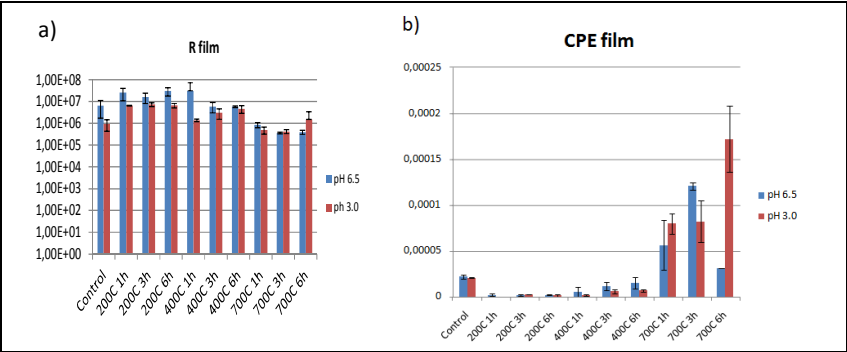
Source: Author's research (2014)

Figure 10. Polarization Resistance (a) and Capacitance (b) for native oxide layer. * Best results



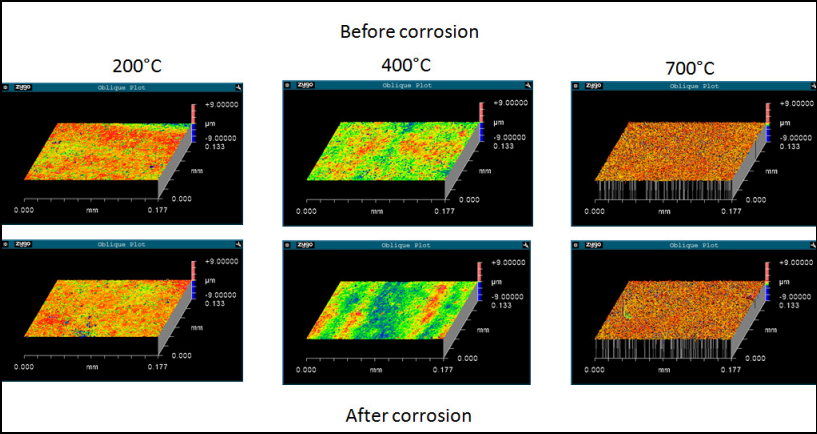
Source: Author's research (2014)

Figure 11: Polarization Resistance (a) and Capacitance (b)for oxide film
***Best results**



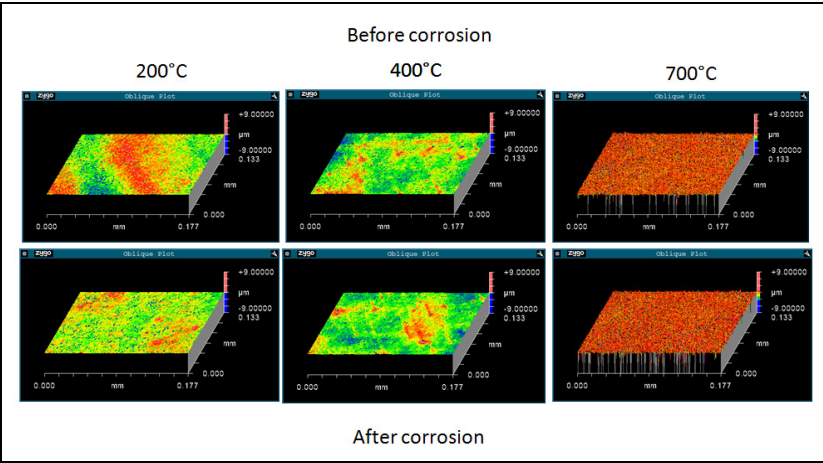
Source: Author's research (2014)

Figure 12a: Images of WLS for samples at pH 6.5.



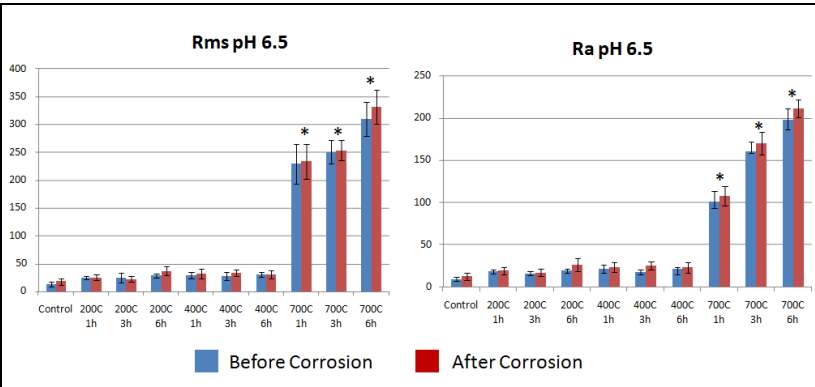
Source: Author's research (2014)

Figure 12b: Images of WLS for samples at pH 3.0.



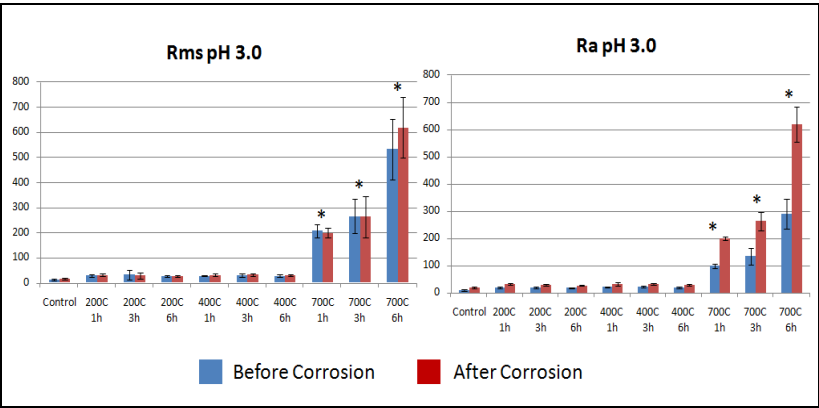
Source: Author's research (2014)

Figure 13a. Surface roughness (RMS and Ra) (in nm) as a function of corrosion process in artificial saliva at pH 6.5.



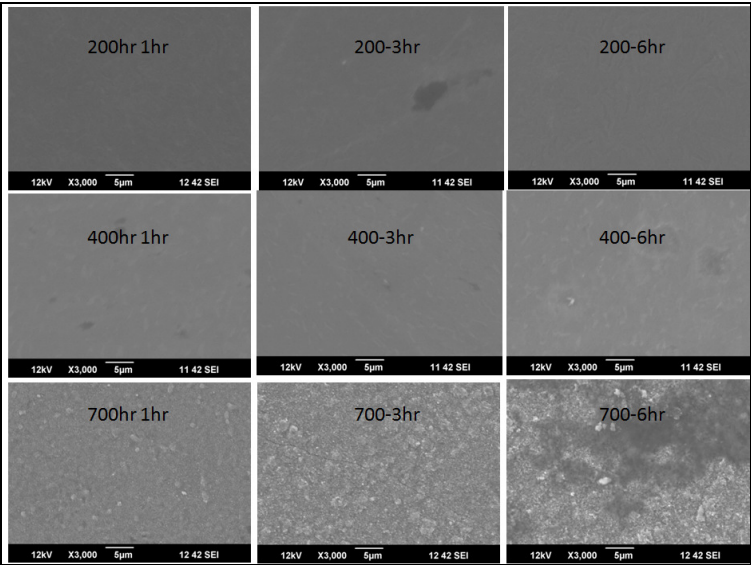
Source: Author's research (2014)

Figure 13b. Surface roughness (RMS and Ra) (in nm) as a function of corrosion process in articial saliva at pH 3.0.



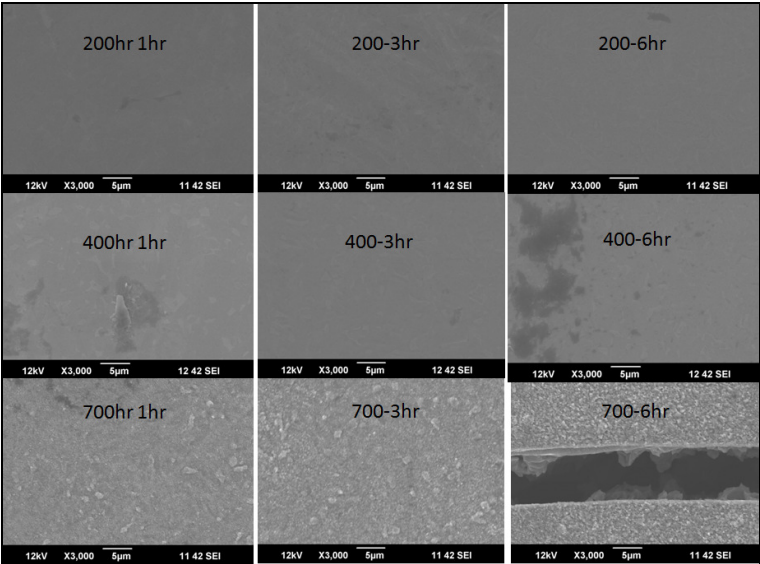
Source: Author's research (2014)

Figure 14a: SEM Images at pH 6.5.



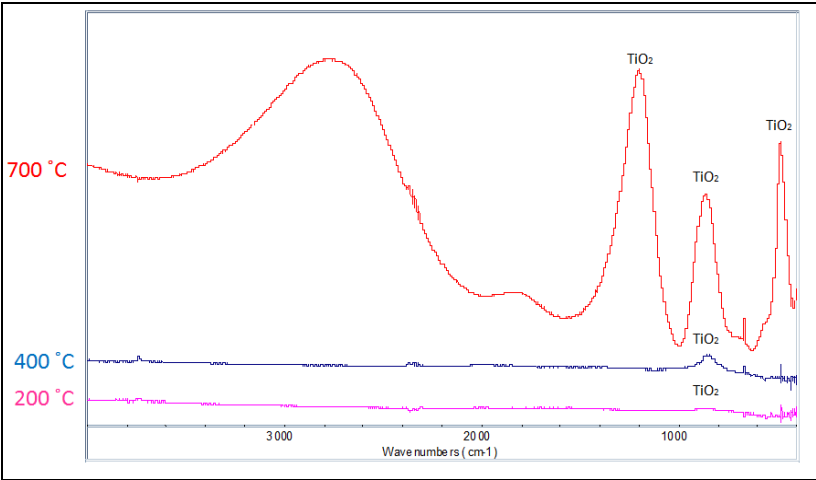
Source: Author's research (2014)

Figure 14b. SEM Images at pH 3.0.



Source: Author's research (2014)

Figure 15: Representative FTIR spectra for thermal oxidation



Source: Author's research (2014)

APÊNDICE C: TABELAS

Tabela 1: Composição da liga de titânio Ti-6Al-4V

Composição (em %)								
Composição	Ti	Al	V	C	Fe	O2	N2	H2
Ti 6Al 4V	89.62	6.1	4	0.004	0.16	0.106	0.008	0.0022

Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

Tabela 2: Valores da curva de polarização podenciodinâmica cíclica.

Amostras		Ecorr (mV vs	Icorr (A/cm ²)	Ipass (A/cm ²)
pH 6.5	controle	-670	1,61 E-08	1,35E-05
	200°C 1h	-365	1,31E-08	6,15E-08
	200°C 3h	-221	1,31E-08	1,42E-07
	200°C 6h	-343	1,87E-08	1,76E-07
	400°C 1h	-359	2,92E-08	2,32E-07
	400°C 3h	-521	7,48E-08	4,92E-07
	400°C 6h	-604	5,76E-08	5,58E-07
	700°C 1h	-439	4,01E-07	3,33E-06
	700°C 3h	-413	7,04E-07	7,16E-06
	700°C 6h	-294	2,89E-07	4,16E-06
pH 3.0	controle	-238	1,56E-07	1,47E-05
	200°C 1h	-138	2,38E-08	8,41E-07
	200°C 3h	-111	2,06E-08	1,86E-07
	200°C 6h	-52	2,44E-08	2,45E-07
	400°C 1h	-34	5,84E-08	1,40E-06
	400°C 3h	-112	4,84E-08	9,70E-07
	400°C 6h	-77	4,60E-08	4,30E-07
	700°C 1h	-285	4,06E-07	5,13E-06
	700°C 3h	-242	4,49E-07	5,23E-06
	700°C 6h	-282	7,59E-07	1,10E-05

Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

Tabela 3: Resultados da espectroscopia de impedância eletroquímica.

	Amostra	Rs(Ohms)	CPEox	n1	Ros	CPEfilm	n2	Rfilm	X ²
pH 6.5	controle	504	-	-	-	2,14E-05	0,93	6,46E+06	5,40E-04
	200°C 1h	511	1,04E-05	0,94	8,24E+02	1,59E-06	0,79	2,57E+07	2,86E-04
	200°C 3h	489	1,06E-05	0,93	1,52E+03	1,14E-06	0,79	1,61E+07	1,77E-04
	200°C 6h	507	1,06E-05	0,93	7,46E+02	5,34E-06	0,67	3,09E+07	2,26E-04
	400°C 1h	503	1,62E-05	0,9	4,75E+05	5,34E-06	0,83	3,09E+07	2,90E-04
	400°C 3h	471	2,28E-05	0,81	4,22E+04	1,12E-05	0,81	5,97E+06	3,74E-04
	400°C 6h	476	3,02E-05	0,78	3,90E+04	1,51E-05	0,89	5,82E+06	6,22E-04
	700°C 1h	504	2,97E-05	0,61	1,04E+03	5,61E-05	0,65	8,45E+05	6,14E-04
	700°C 3h	504	3,58E-05	0,63	2,02E+02	1,21E-04	0,7	3,60E+05	8,77E-04
	700°C 6h	558	9,87E-06	0,6	1,07E+03	3,09E-05	0,71	3,92E+05	9,97E-04
pH 3.0	controle	377	-	-	-	2,03E-05	0,94	9,28E+05	2,86E-03
	200°C 1h	272	1,56E-05	0,93	1,48E+04	4,19E-09	0,90	6,47E+06	2,04E-04
	200°C 3h	331	1,35E-05	0,93	8,65E+02	2,38E-06	0,92	7,33E+06	1,46E-04
	200°C 6h	291	1,49E-05	0,93	1,11E+03	1,19E-06	0,92	6,55E+06	1,52E-04
	400°C 1h	306	2,00E-05	0,9	6,38E+03	1,12E-06	0,95	1,37E+06	4,78E-04
	400°C 3h	313	2,21E-05	0,86	2,83E+04	5,64E-06	0,87	3,02E+06	4,43E-04
	400°C 6h	309	2,10E-05	0,87	1,20E+04	6,37E-06	0,9	4,65E+06	2,31E-04
	700°C 1h	313	1,30E-05	0,65	4,07E+02	7,96E-05	0,57	4,92E+05	5,30E-04
	700°C 3h	329	2,70E-05	0,55	4,04E+02	8,20E-05	0,69	4,18E+05	5,59E-04
	700°C 6h	300	5,60E-05	0,47	3,04E+02	1,72E-04	0,68	1,51E+06	5,37E-04

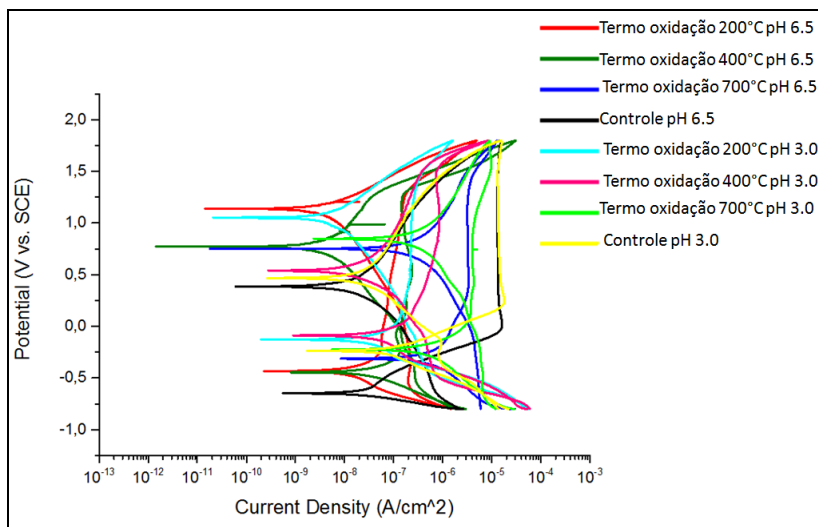
Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

Tabela 4. Média dos valores para análise da rugosidade (RMS e Ra) (em nm) por microscópio de interferometria de luz branca.

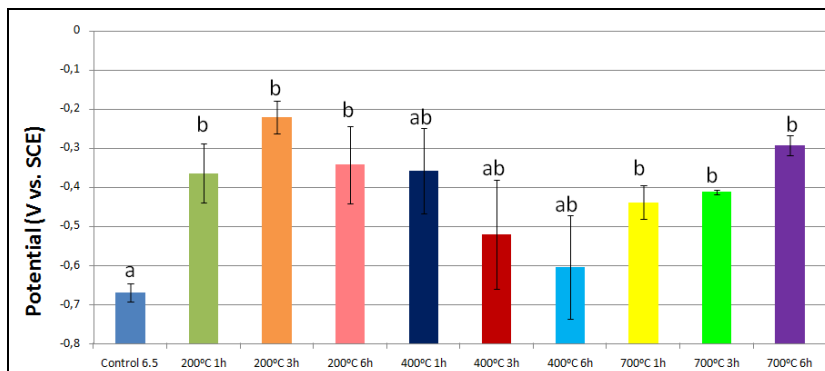
	Amostra	Rms pré/nm		Rms pós/nm		Ra pré/nm		Ra pós/nm	
		média	Des. pad.	média	Des. pad.	média	Des. pad.	média	Des. pad.
pH 6.5	controle	12,969	4,513	18,722	7,132	9,093	2,492	12,7296	4,313
	200°C 1h	24,586	3,245	24,99	5,221	18,467	2,282	19,208	4,178
	200°C 3h	24,786	8,387	22,032	5,241	16,007	2,549	16,891	4,151
	200°C 6h	28,36	3,188	36,89	7,524	19,462	2,376	26,143	7,306
	400°C 1h	28,723	5,917	31,544	8,688	21,376	5,088	23,517	5,551
	400°C 3h	27,42	7,732	33,085	6,153	17,804	2,852	25,454	4,702
	400°C 6h	30,617	4,178	30,123	7,254	21,642	2,183	23,291	6,287
	700°C 1h	229,369	35,536	234,236	31,287	101,072	12,11	107,656	11,790
	700°C 3h	250,883	20,641	253,827	18,497	160,492	11,316	170,325	13,205
	700°C 6h	310,326	30,861	332,627	30,619	198,303	12,908	211,597	10,707
pH 3.0	controle	12,969	4,513	17,385	3,646	9,093	2,492	12,651	2,994
	200°C 1h	28,62	5,003	30,767	5,322	19,49	3,003	22,319	3,161
	200°C 3h	32,051	18,936	28,486	11,879	18,847	2,176	18,987	2,049
	200°C 6h	26,322	3,782	25,566	4,289	17,882	2,098	17,494	1,965
	400°C 1h	27,410	2,394	31,258	5,788	20,092	2,230	23,343	4,953
	400°C 3h	29,891	5,923	31,581	3,891	21,315	3,368	24,557	3,407
	400°C 6h	27,257	5,139	28,244	3,521	18,285	2,438	20,029	2,229
	700°C 1h	206,946	26,316	199,283	18,498	97,837	7,8	96,794	6,296
	700°C 3h	265,242	69,022	262,466	82,490	134,048	31,070	135,457	34,718
	700°C 6h	531,996	119,896	617,884	120,617	288,620	55,378	339,686	65,041

Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

APÊNDICE D: FIGURAS

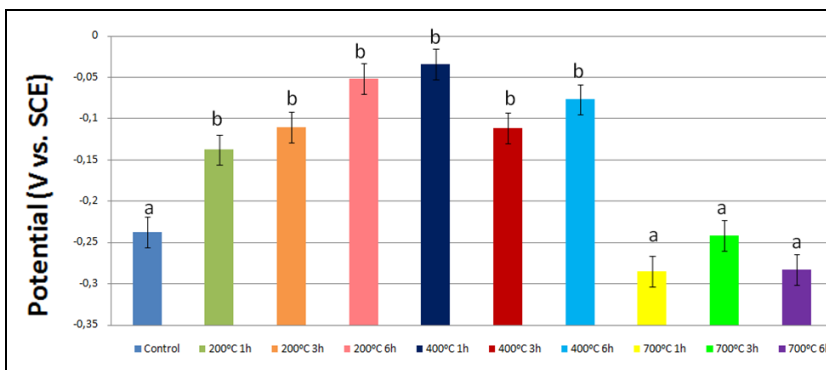
Figura 1: Curva de potenciodinâmica cíclica

Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

Figura 2: Evolução da tendência de corrosão para E_{corr} no pH 6,5.

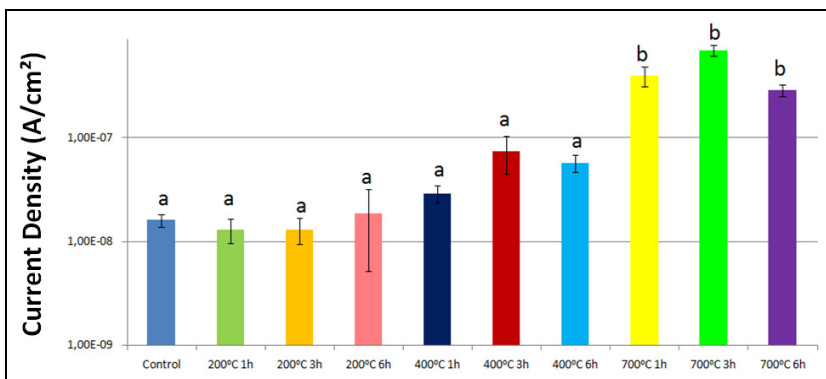
Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

Figura 3: Evolução da tendência de corrosão para Ecorr no pH 3,0.

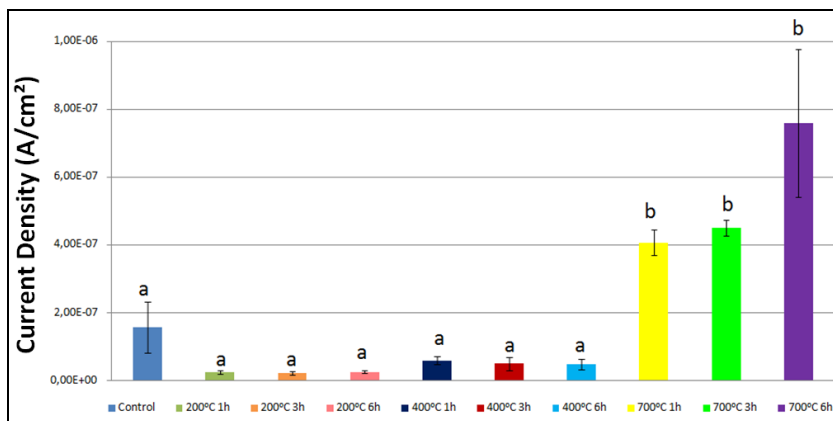


Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

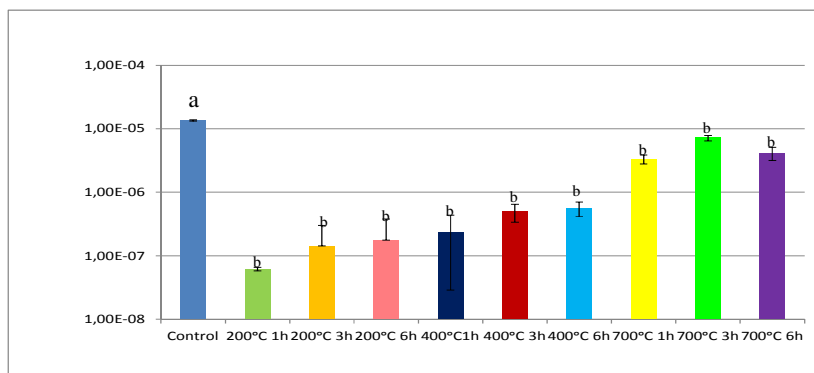
Figura 4ª: Evolução da corrente de corrosão para Icorr no pH 6,5.



Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

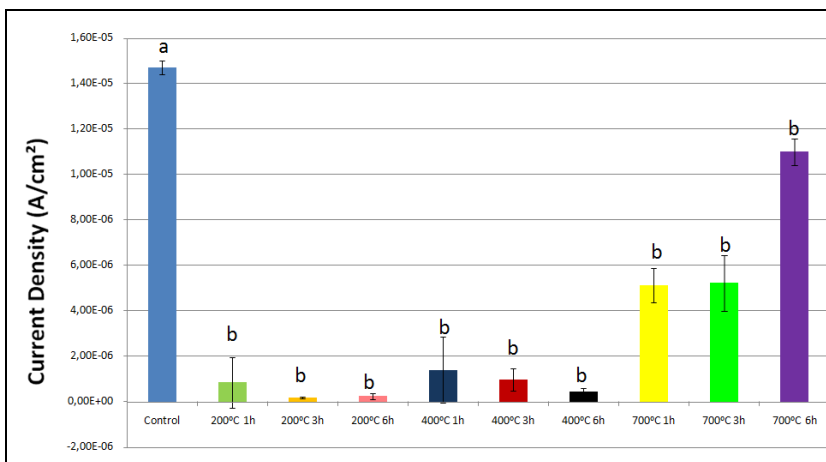
Figura 4b: Evolução da corrente de corrosão para Icorr no pH 3,0.

Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

Figura 5a: Densidade da corrente passiva (Ipass) pH 6,5.

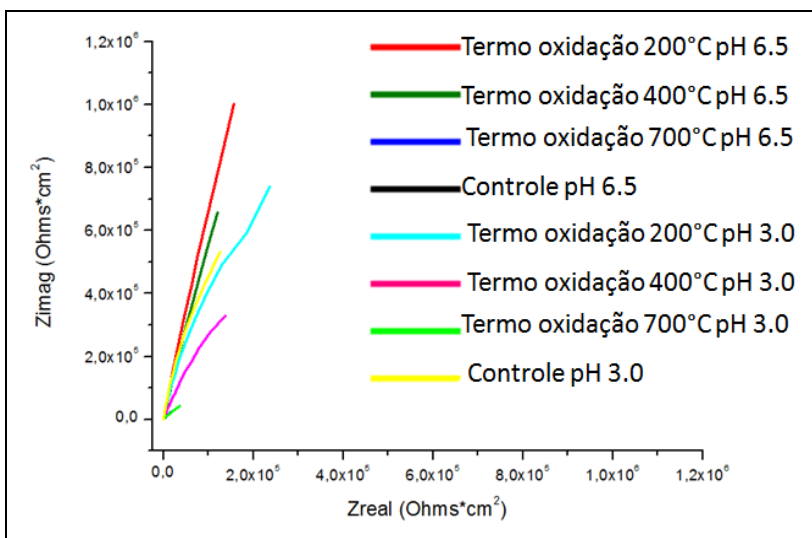
Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

Figura 5b: Densidade da corrente passiva (I_{pass}) pH 3,0.



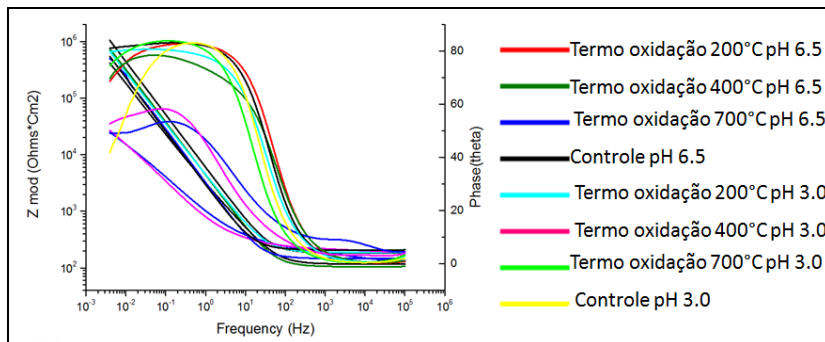
Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

Figura 6: Curva de Nyquist para superfície tratada e não tratada em diferentes pHs na saliva artificial.



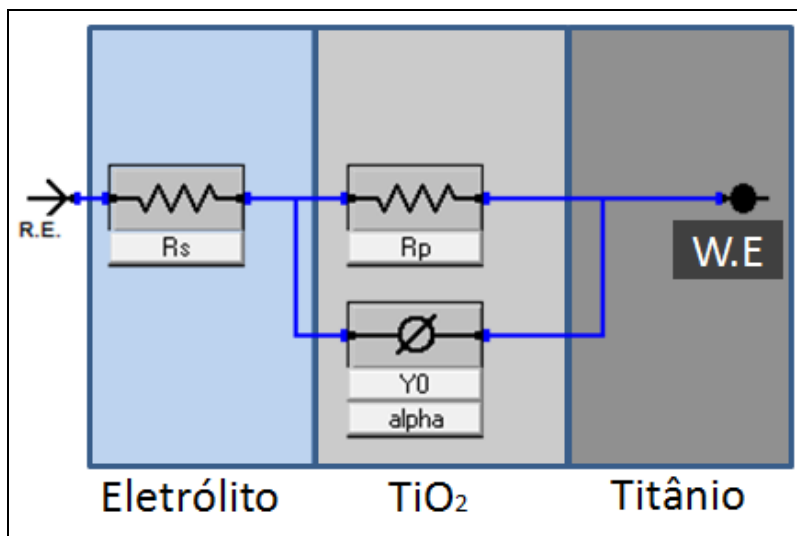
Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

Figura 7: Diagrama de Bode para superfície tratada e não tratada em diferentes pHs na saliva artificial



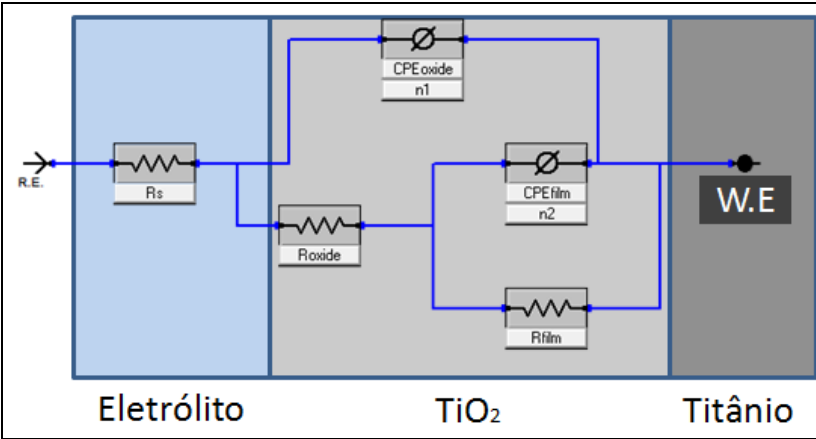
Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

Figura 8: Circuito simples de Randles



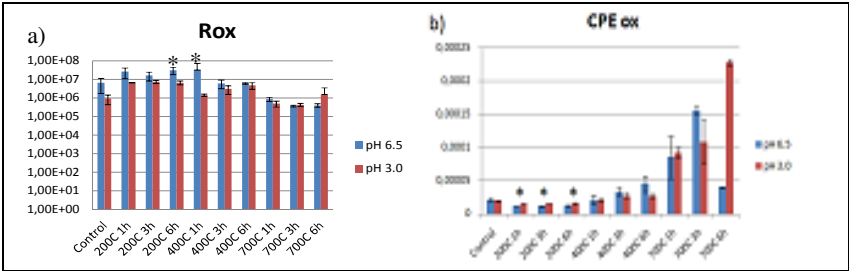
Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

Figura 9: Circuito complexo de Randles



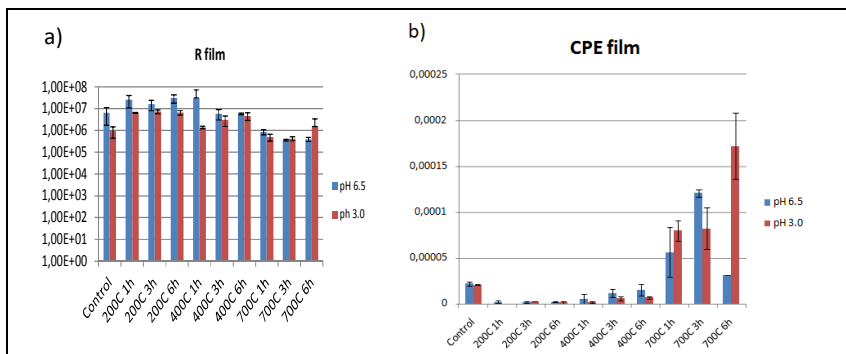
Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

Figura 10: Resistor (a) e capacitor (b) para análise do circuito da camada do óxido de titânio. *indica o melhor resultado entre os grupos.



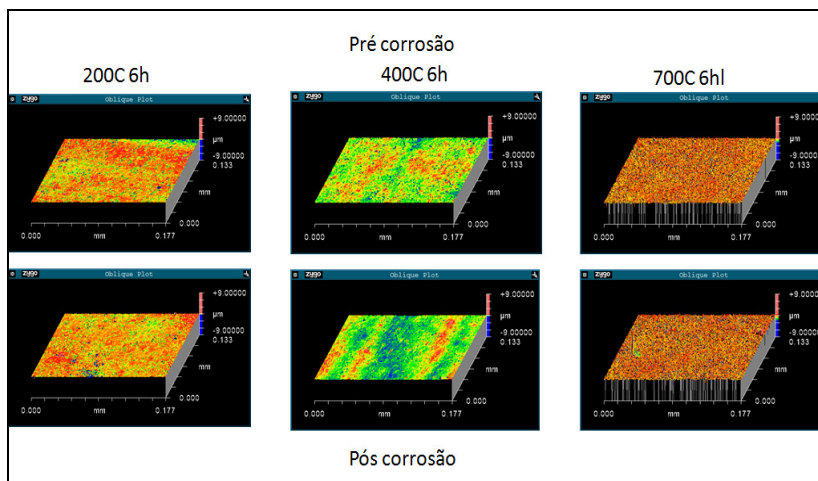
Fone: Pesquisa do Autor (2014)

Figura 11: Resistor (a) e capacitor (b) para análise do circuito da camada do filme formado sobre o óxido de titânio. *indica o melhor resultado entre os grupos.



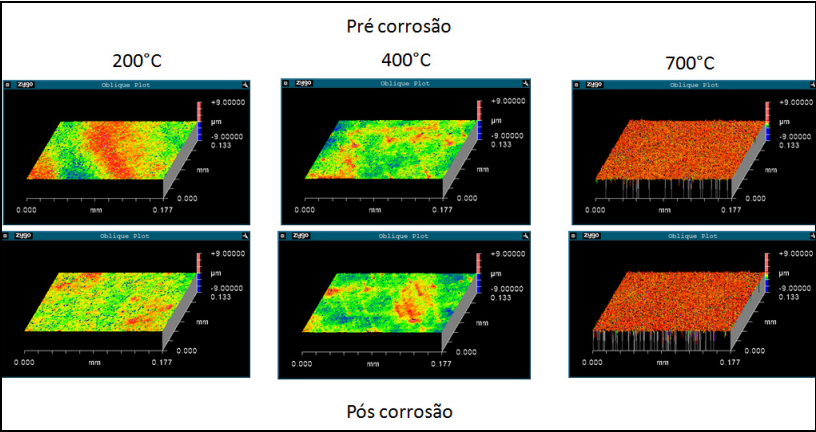
Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

Figura 12a: Imagens obtidas por microscópio de interferometria de luz branca em pH 6,5



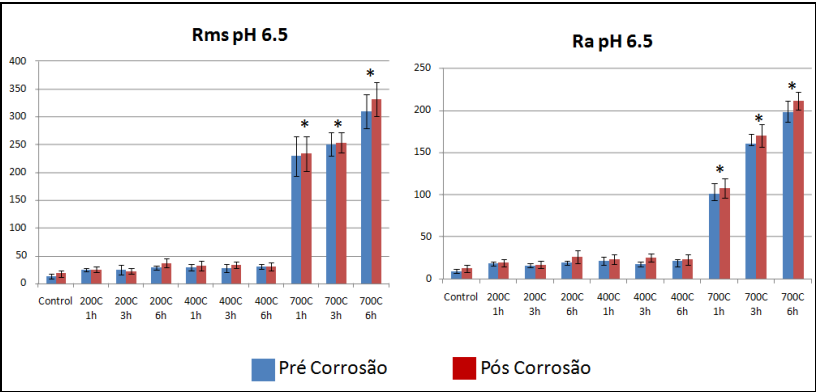
Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

Figura 12b: Imagens obtidas por microscópio de interferometria de luz branca em pH 3,0



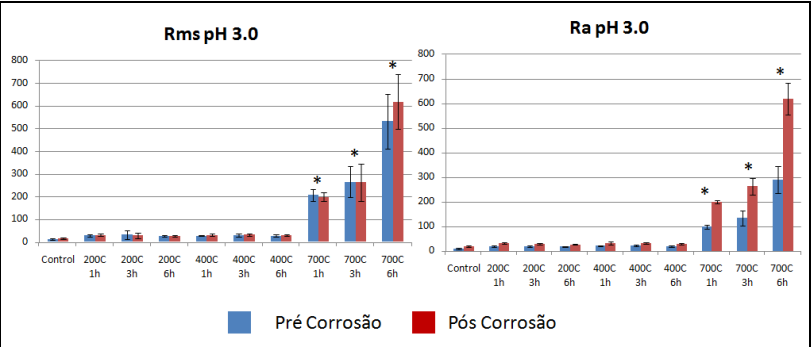
Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

Figura 13a: Valores de RMS e Ra para rugosidade das amostras em pH 6,5



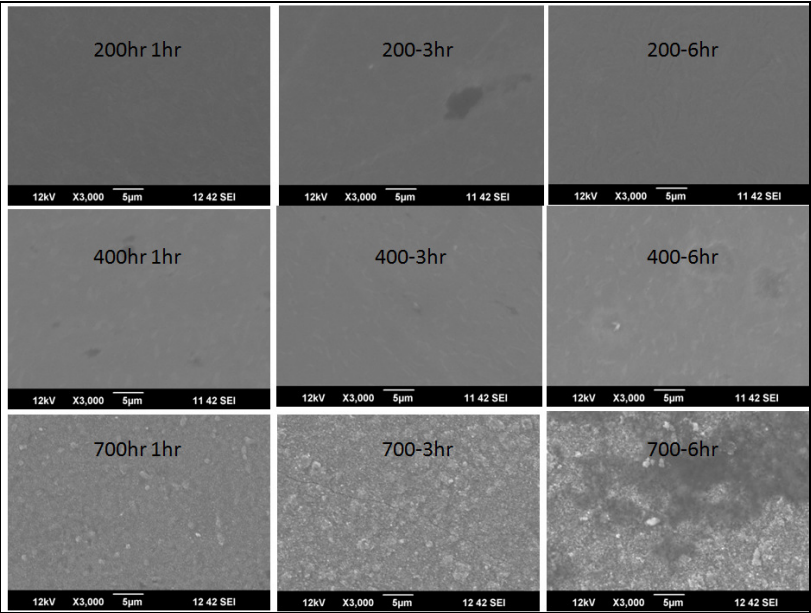
Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

Figura 13b: Valores de RMS e Ra para rugosidade das amostras em pH 3,0



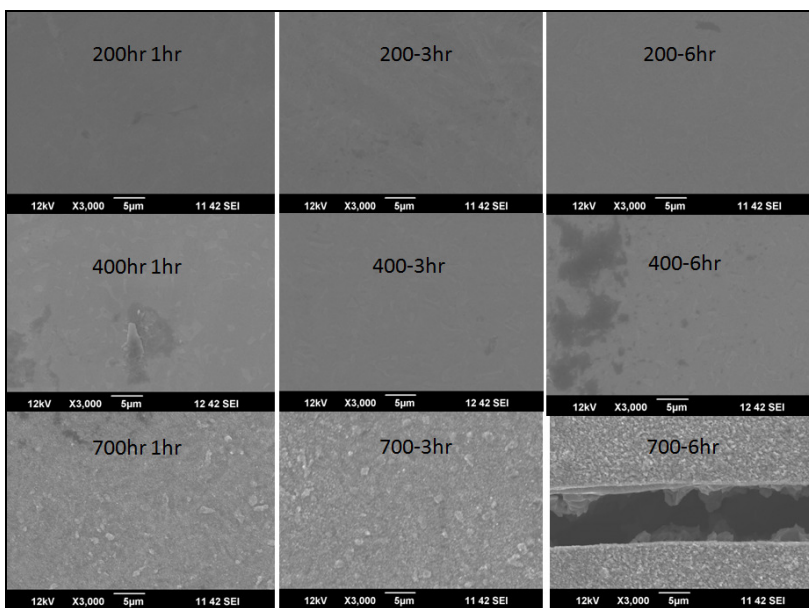
Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

Figura 14a: Imagens de SEM pH 6.5



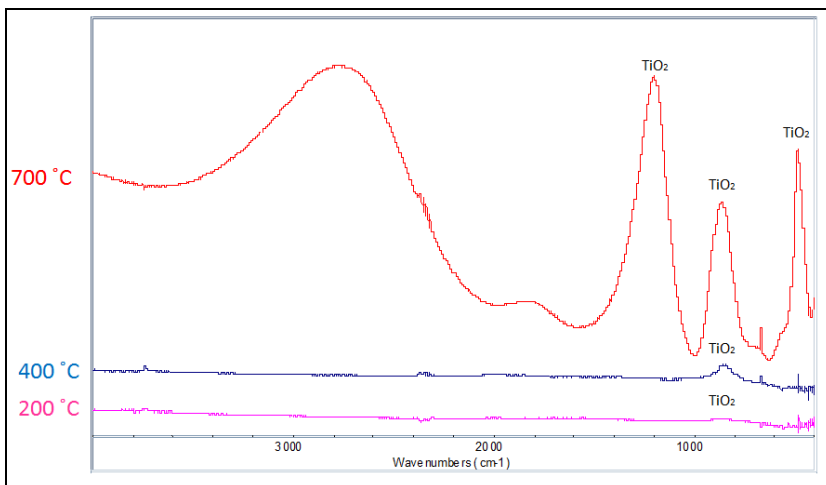
Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

Figura 14b: Imagens de SEM pH 3.0



Fonte: Pesquisa do Autor (2014)

Figura 15. Análise por FTIR



Fonte: Pesquisa do Autor (2014)